

R/ 7.974

201 154
Sevilla, ...

Alma de Pille

T.S.

92

MODELOS SENCILLOS DE RELAJACION ESTRUCTURAL EN VIDRIOS

Memoria presentada por
María José Ruiz Montero
Para optar al grado de Doctora en Física

M^a José Ruiz

Director:
Dr. J.Javier Brey Abalo

LBS 410942

J. Javier Brey Abalo

Sevilla, Noviembre de 1992



AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento, en primer lugar, al Prof. J. Javier Brey Abalo, Director de esta Tesis, y sin cuya aportación y ayuda, tanto científica como humana, no habría sido posible. Suyas son las principales ideas que en ella se recogen, y de él he aprendido tanto los métodos como los conocimientos necesarios para llevarla a cabo. No puedo dejar de señalar que habría sido difícil, si no imposible, encontrar a alguien de tanta calidad personal y científica, y que siguiera, con tanta responsabilidad y dedicación, todo el desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros de grupo, Antonio, Jesús y Bernardo, quiero agradecerles la compañía y apoyo que me han prestado durante este tiempo. También quiero expresar mi agradecimiento a aquellos de mis compañeros del Área de Física Teórica que me han ayudado científica y profesionalmente, y al personal del Cica por el soporte técnico que me ha prestado, y por haber resuelto mis problemas “informáticos” con paciencia y simpatía. No puedo dejar de mencionar a Félix Sánchez y a Antonio González, que han dedicado muchas horas a ayudarme a resolver los problemas que la gestión y manejo de los ordenadores me han presentado.

También quiero dar las gracias a muchos amigos que he conocido en estos años y que, como yo, trabajan en temas relacionados con la Mecánica Estadística: Edgar, Erik, Henrique, Albert, Peter, Ignacio. Las conversaciones y, a menudo, discusiones con ellos me han ayudado, no sólo a apreciarlos a ellos, sino a comprender mejor muchos problemas y a decidir lo que la Física es ahora para mí.

Tampoco puedo olvidar a mis compañeros de promoción, Paco, Alberto, Julia, Helena, Carmen, Coral . . . , que, como yo, se han dedicado a la investigación y que me han animado durante estos años. Muy especialmente quiero dar las gracias a María José, por todo el apoyo y los innumerables “consejos” que me ha brindado, y por haberme empujado siempre en los momentos malos.

Y, por último, pero no menos importante, quiero agradecerles de verdad a

mis padres y hermanos, Juani, Javier, Antonio, Marimar e Inma, todo lo que han hecho por mí, todas las rabietas que han aguantado, el haberme sacado de la Facultad casi a la fuerza, el haberme obligado a veces a olvidarme de ésto, y, por encima de todo, el haber confiado en mí todos estos años y haber estado a mi lado siempre.

Mª José Ruiz

Sevilla, 4 de Noviembre de 1992

A las otras dos Repúblicas Bálticas.

Índice

1	Introducción.	4
2	Características de los vidrios estructurales	8
2.1	Introducción	8
2.2	La transición vítrea de laboratorio.	12
2.3	El líquido subenfriado en las proximidades de T_g	18
2.3.1	Entropía del líquido subenfriado.	18
2.3.2	Comportamiento dinámico	19
2.4	El estado vítreo	25
3	Transición vítrea ideal y la teoría de Adam y Gibbs	27
3.1	El modelo de Gibbs y DiMarzio	28
3.2	Discusión del modelo	29
3.3	Generalización de la teoría de Gibbs y DiMarzio	31
3.4	Influencia de las vibraciones	35
3.5	Propiedades de equilibrio	38
3.6	La teoría de Adam y Gibbs	42
4	Modelos reticulares de vidrios. Modelo de Ising facilitado	47
4.1	Modelos de tiling.	49
4.2	Modelo de Ising facilitado.	51
4.3	Simulación de Monte Carlo del 1SFM.	55
4.4	Aproximación de clusters para el 1SFM.	59
4.4.1	Aproximación de sitios.	60
4.4.2	Aproximación de pares.	63
4.5	Simulación de Monte Carlo del 2SFM.	71
4.6	Aproximación de clusters para el 2SFM.	74

4.6.1	Aproximación de sitios.	75
4.6.2	Aproximación de pares.	78
5	Un modelo de fluido reticular con enlaces	84
5.1	Descripción del modelo	86
5.2	Cálculo de la función de partición.	87
5.3	Dinámica a volumen constante.	94
5.4	Enfriamiento continuo.	96
5.5	Respuesta lineal.	103
5.6	Aproximación de clusters.	111
5.6.1	Aproximación de pares.	111
5.6.2	Solución estacionaria.	114
5.6.3	Respuesta lineal.	117
5.7	Imagen difusiva	124
6	Un modelo de fluido reticular con enlaces: dinámica a presión constante	128
6.1	Propiedades de equilibrio.	129
6.2	Dinámica y simulación.	133
6.3	Enfriamiento continuo.	136
6.3.1	Presión superior a la crítica ($p = 3\omega/2$).	136
6.3.2	Presión crítica ($p = \omega$).	143
6.3.3	Presión inferior a la crítica ($p = 4\omega/5$).	146
6.3.4	Discusión.	153
6.4	Respuesta lineal.	154
6.4.1	Presión superior a la crítica. ($p = 3\omega/2$).	156
6.4.2	Presión crítica ($p = \omega$).	157
6.4.3	Presión inferior a la crítica ($p = 4\omega/5$).	161
6.4.4	Discusión	164
6.5	Aproximación de pares	165
6.5.1	Solución estacionaria.	167
6.5.2	Respuesta lineal.	170
6.5.3	Perturbación de temperatura	175
6.5.4	Perturbación de presión	177
6.6	Discusión.	179
7	Conclusiones	180

A	Vibraciones del sistema	183
B	Demostración de la relación (3.24)	184
C	Funciones de correlación y funciones respuesta	186
	C.1 Sistema a volumen constante	186
	C.2 Sistema a presión constante.	188
D	Simulación de Monte Carlo	191
E	Cálculo de la degeneración del BF	194

Capítulo 1

Introducción.

Bajo la denominación genérica de vidrios se agrupan una serie de materiales que presentan características comunes en lo que se refiere a su proceso de preparación y a sus propiedades de relajación. En realidad, lo que caracteriza a los vidrios estructurales desde un punto de vista físico es la naturaleza del estado en que se encuentran, y que se diferencia claramente de los estados líquido y cristalino. De ahí que, con frecuencia, se haga referencia a un estado “vítreo” de la materia. Cualitativamente, podríamos decir que se trata de estados de no equilibrio, pero con un tiempo de relajación mayor que el tiempo característico de experimentación.

Aunque en la bibliografía aparecen a menudo agrupados, es conveniente distinguir claramente entre un líquido subenfriado y un vidrio. Un líquido subenfriado (por debajo de su punto de fusión) presenta unas propiedades que pueden explicarse mediante prolongación analítica de las de equilibrio de un líquido normal. Se trata del propio estado líquido en una región en que es metaestable respecto del sólido cristalino. Por el contrario, un vidrio no corresponde a ningún equilibrio metaestable, sino a un verdadero estado de no equilibrio respecto del propio estado metaestable del líquido subenfriado.

A pesar de la gran importancia tecnológica que tienen los vidrios y del desafío conceptual que presentan para la ciencia, no es mucho lo que se conoce de ellos a un nivel fundamental. Los esquemas habituales de la Física no les son directamente trasladables, por tratarse, como hemos dicho, de estados muy alejados del equilibrio. Ello ha llevado a que la mayor parte de los métodos desarrollados para estudiarlos se basen en seguir la evolución del sistema desde un estado líquido o sólido de equilibrio, y no en situarse en

ellos de partida como se hace, por ejemplo, para estudiar el sólido cristalino. De este modo, se espera ser capaz de describir un vidrio teniendo en cuenta los dos elementos que se consideran fundamentales para caracterizarlo: el estado de equilibrio del que proviene y su proceso de formación.

La existencia del estado vítreo está íntimamente asociada con un rápido crecimiento de los tiempos de relajación del líquido subenfriado. Este hecho es muy fácil de entender cualitativamente, pero no existe hasta la fecha ninguna teoría satisfactoria acerca de los mecanismos causantes de este rápido crecimiento. Más aún, no se conoce si se trata de un único mecanismo (análogo, por ejemplo, a una transición de fase) o si distintos vidrios corresponden a mecanismos completamente diferentes. En este segundo caso, uno podría cuestionarse si realmente tiene sentido hablar de un estado vítreo de forma genérica.

El comentario anterior está directamente relacionado con el primer problema con el que, en nuestra opinión, debe enfrentarse cualquier teoría o modelo que se formule. Es necesario identificar claramente aquellos fenómenos presentados por los vidrios que realmente requieren la introducción de complicados mecanismos de relajación. Es nuestra experiencia que algunas propiedades que se consideran específicas de los vidrios son, en realidad, características generales que presenta cualquier sistema cuando se le somete a un proceso tal que le lleva a alejarse del equilibrio. Sólo si somos capaces de aislar lo que es peculiar de los vidrios, podremos enfrentarnos con garantías de éxito al reto de explicar su comportamiento y sus propiedades.

El objetivo de esta Memoria es el estudio de los vidrios desde la perspectiva que acabamos de discutir. El punto de partida es no solo la ausencia de una teoría satisfactoria, sino también la falta de una definición precisa de lo que esa teoría debe explicar. Ante esta situación, nuestra aproximación consiste en estudiar modelos sencillos que presenten un comportamiento análogo, al menos parcialmente, al de los vidrios reales. Además, nos aproximaremos al estado "análogo" al vítreo a partir de estados de equilibrio del sistema, para de este modo evitar introducir cualquier tipo de hipótesis referida directamente al estado vítreo.

Como indicamos al principio, unas de las características más peculiares de los vidrios son sus propiedades de relajación. El análisis detallado de la relajación de un sistema es un problema muy difícil, incluso en modelos aparentemente muy sencillos. Dicho en otras palabras, modelos cuya dinámica se formula, a nivel de los elementos que lo componen, en términos

sencillos, pueden presentar una relajación global muy compleja. Esta es una de las razones que nos llevó a iniciar este estudio. Pero, por otro lado, el comentario anterior implica que no es de esperar que los modelos puedan resolverse exactamente mediante técnicas analíticas. Nosotros hemos intentado formular los modelos de forma que su simulación en ordenador resultase eficaz y relevante. No hay que olvidar que nuestro interés se centra en el estudio de una región de estados en los que el tiempo de relajación crece rápidamente. Al mismo tiempo, hemos desarrollado aproximaciones teóricas que hemos contrastado con los resultados de la simulación. Esta comparación ha permitido obtener una información física valiosa acerca del proceso de formación del “estado vítreo” en nuestros modelos, analizando, por ejemplo, si se trata de un efecto de campo medio, como sucede en algunas transiciones de fase de no equilibrio.

La estructura de esta Memoria es la siguiente. En el Capítulo 2 presentamos una revisión somera de las propiedades genéricas que usualmente se utilizan para caracterizar un vidrio a nivel macroscópico. Hemos creído necesario incluir dicho Capítulo por cuanto la bibliografía referida a los vidrios está muy dispersa, en el sentido de que, desgraciadamente, no existe aún mucha interacción entre las comunidades científicas que se dedican a su estudio desde distintas perspectivas. Ello nos permite, además, precisar la terminología empleada en el resto de la Memoria. Así, por ejemplo, se introducen los conceptos de transición vítrea ideal y transición vítrea de laboratorio, diferenciando claramente entre ambas.

En el Capítulo 3 realizamos una revisión crítica de uno de los modelos más conocidos de la transición vítrea, el modelo de Gibbs y DiMarzio, proponiendo, además, una generalización del mismo para incluir los efectos asociados con las vibraciones. También discutimos la teoría fenomenológica de Adam y Gibbs, y su relación con el modelo de Gibbs y DiMarzio. Es éste un punto importante, pues con frecuencia se han identificado como consecuencia directa de la teoría de Adam y Gibbs efectos que, en realidad, requieren la introducción de hipótesis adicionales.

El primer modelo de vidrio que hemos estudiado se introduce en el Capítulo 4. Se trata de un modelo del tipo Ising que fue propuesto por Fredrickson y Andersen. Nosotros hemos profundizado en su estudio tanto mediante simulación como mediante teorías aproximadas. El modelo presenta muchas de las características de relajación de los vidrios estructurales. Además, una teoría de tipo campo medio es capaz de describir a un nivel cualitativo el

comportamiento del modelo en el caso monodimensional, pero no en el caso de dos dimensiones.

Los Capítulos 5 y 6 se refieren a un modelo de fluido reticular monodimensional con enlaces, para el cual hemos formulado una dinámica mediante una ecuación maestra. Una de las ventajas de este modelo sobre otros propuestos con anterioridad es que es posible definir dinámicas que correspondan tanto a presión constante como a volumen constante. La primera posibilidad es analizada en el Capítulo 5, y la segunda en el 6. Otra característica del modelo es que sus propiedades de equilibrio, que pueden calcularse exactamente, presentan un comportamiento anómalo, en el sentido de que por debajo de una cierta presión la densidad en función de la temperatura presenta un máximo. Este hecho resulta tener una importancia capital sobre la relajación del sistema, que es analizada en detalle.

El comportamiento dinámico del sistema es muy diferente a presión constante y a volumen constante, lo que puede explicarse fácilmente a partir de la identificación de los procesos elementales que dominan la relajación en cada caso. La distinta naturaleza física de la relajación a presión y a volumen constante se manifiesta en que la primera puede describirse satisfactoriamente mediante una teoría dinámica de campo medio, mientras que la segunda requiere tener en cuenta la presencia de fenómenos cooperativos, aumentando el tamaño de la región involucrada al disminuir la temperatura.

En el último Capítulo, resumimos las principales conclusiones de nuestro trabajo y, finalmente, los Apéndices recogen distintos aspectos que consideramos de interés pero que no han sido detallados en el texto.

Capítulo 2

Características de los vidrios estructurales

2.1 Introducción

Cualitativamente, un vidrio puede definirse como un fluido congelado. En cierta forma, es como si los átomos del fluido se “detuvieran” en un cierto instante, permaneciendo desde ese momento aproximadamente fijos, lo que implica que no se van a producir reordenamientos configuracionales importantes en el vidrio. Como dice S.A. Brawer [1], “un vidrio es una fotografía tridimensional del fluido”. Cuando se enfría un fluido por debajo de su punto de fusión, tiende a cristalizar. Sin embargo, la cristalización requiere mecanismos de nucleación y crecimiento, y si enfriamos el líquido de forma suficientemente rápida, es posible evitarla, permaneciendo el sistema en estado líquido. Tenemos entonces un líquido subenfriado, cuyo comportamiento puede predecirse a partir del comportamiento del líquido en equilibrio, mediante prolongación analítica de sus propiedades por encima del punto de fusión. Las velocidades de enfriamiento necesarias para evitar el proceso de cristalización varían mucho de unas sustancias a otras. Por ejemplo, los vidrios metálicos requieren usualmente velocidades de enfriamiento muy elevadas, mientras que las mezclas de polímeros pueden enfriarse de manera arbitrariamente lenta sin que cristalicen. De forma general [2], podemos decir que son buenos formadores de vidrios aquellas sustancias que, debido a asimetrías moleculares o desorden de tipo químico, no poseen configuración

cristalina o tienen grandes dificultades para alcanzarla. Aunque la forma más usual de preparar los vidrios es enfriar de forma suficientemente rápida un líquido, también pueden formarse mediante mecanismos tan diversos como la electrodeposición o reacciones químicas en aleaciones. Sin embargo, nosotros centraremos en la “vía líquida” al estado vítreo.

El proceso por el que un líquido se transforma en un vidrio cuando es enfriado de forma suficientemente rápida es lo que se denomina transición vítrea, y es, casi con toda seguridad, un fenómeno puramente cinético. La temperatura a la que se produce dicha transición se denomina temperatura de transición vítrea, y suele representarse por T_g . En general, es un hecho experimental que T_g suele localizarse para cada material en un intervalo no muy amplio de temperaturas al variar la velocidad de enfriamiento. Suele hablarse, entonces, de la región de transición vítrea, considerando que por encima de esa región el sistema se encuentra en estado líquido y por debajo de ella en estado vítreo. Vamos a describir con más detalle el proceso por el que un líquido se transforma en un vidrio. Para ello, vamos a fijarnos en una propiedad concreta, la entalpía, y en un material concreto, el ortoterfenil, pero tanto las gráficas que presentaremos, como las consideraciones que haremos sobre las mismas, son totalmente generales a nivel cualitativo.

El ortoterfenil es un líquido orgánico cuyas moléculas tienen la estructura rígida que se muestra en la Figura (2.1). Dichas moléculas interactúan entre sí débilmente mediante interacción de Van der Waals, siendo el calor de vaporización del sistema aproximadamente igual a 18 kcal/mol. En el año 1972, Chang y Bestful estudiaron el comportamiento de este material al ser enfriado con velocidad constante. Los datos que presentamos a continuación corresponden a una velocidad de enfriamiento de aproximadamente 10 K/h.

En la Figura (2.2) hemos representado la entalpía del ortoterfenil (relativa a su entalpía a $T = 0K$), para dicho material en estado sólido, líquido y cristalino. La temperatura de fusión de este material es $T_m = 329,4K$. Si calentamos el cristal desde una temperatura de, por ejemplo, 150 K, la entalpía sigue la línea ED, y aumenta debido a las vibraciones de la red. En el punto D el cristal se funde y la entalpía presenta un salto en la transición cristal-líquido. En el subsiguiente calentamiento, el líquido sigue la curva de equilibrio BA. Nótese que la pendiente de BA es mayor que la de ED. Esto parece ser un hecho general en casi todos los materiales (siendo el SiO_2 una notable excepción), y se debe principalmente a que la estructura del líquido cambia con la temperatura. Conforme el líquido se calienta, los números de

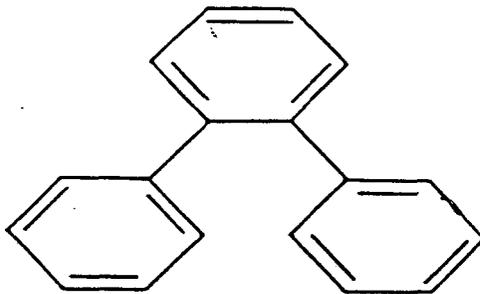


Figura 2.1: *Estructura de la molecula de ortoterfenil.*

coordinación decrecen, los enlaces se debilitan y rompen, y los diversos grupos moleculares alteran sus orientaciones respectivas. En el sólido, sin embargo, sólo existen vibraciones de una estructura fija, ordenada o desordenada. A la contribución a las diversas funciones termodinámicas debida a la variación de la estructura del sistema se le suele llamar contribución configuracional.

Supongamos que empezamos a enfriar ahora el ortoterfenil líquido desde el estado de equilibrio A. Si el enfriamiento es suficientemente rápido, el líquido puede alcanzar temperaturas inferiores a T_m sin cristalizar. A lo largo de la línea BQC' el sistema es un fluido metaestable o líquido subenfriado, y se comporta como si estuviera en equilibrio. La entalpía varía de forma continua alrededor de T_m , y sigue luego la línea de equilibrio metaestable. En la figura, la línea C''CQB es la línea de equilibrio del fluido metaestable.

Conforme continuamos disminuyendo la temperatura, el líquido se vuelve más y más viscoso, y el tiempo de relajación característico del sistema crece rápidamente. En el punto C', a la temperatura T_g , el líquido subenfriado se aparta de la línea de equilibrio y sigue la línea C'F'F. La línea F'F es prácticamente paralela a la del cristal, lo que implica que la contribución configuracional es constante: el líquido se ha quedado congelado. Se dice entonces que el material ha experimentado una transición vítrea de laboratorio. Esta transición, como vemos, no implica ninguna discontinuidad, puesto que hay un cambio gradual de pendiente desde que el sistema es un líquido hasta que se transforma en un vidrio.

La transición vítrea, tal y como la hemos descrito, es un fenómeno puramente cinético, lo que se ve confirmado por el hecho de que, si enfriamos el

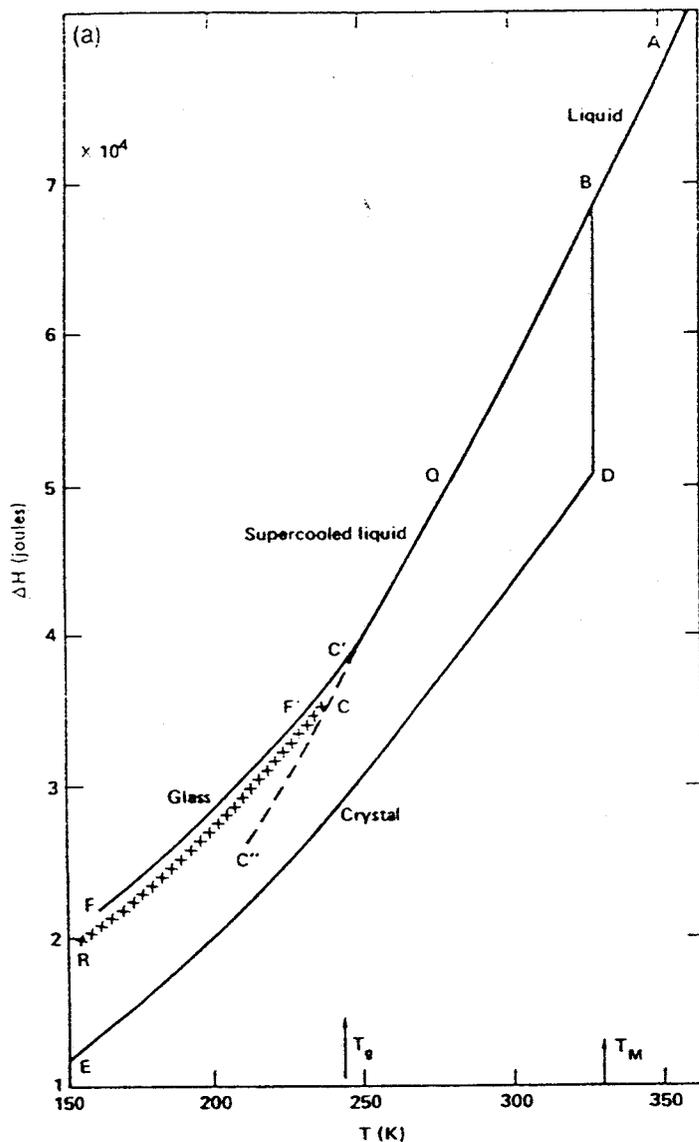


Figura 2.2: Entalpía del ortoterfenil como función de la temperatura. La línea continua corresponde a una velocidad de enfriamiento de 10 K/h, mientras que la discontinua corresponde a los valores de equilibrio.

sistema de forma más lenta, continuará en equilibrio alrededor del punto C, separándose del mismo a temperaturas más bajas (por ejemplo, a lo largo de la línea CR). La temperatura T_g es menor cuanto menor es la velocidad de enfriamiento. Esto puede entenderse fácilmente si se tiene en cuenta que T_g es básicamente aquella temperatura a la que el tiempo medio de relajación del sistema se hace igual al tiempo de observación, que en un proceso de enfriamiento es del orden del inverso de la velocidad de enfriamiento.

La discusión anterior es una idealización, ya que, en realidad, no todos los grados de libertad configuracionales quedan congelados por debajo de T_g . En efecto, si dejamos relajar al sistema desde un punto de la línea C'F, la entalpía tiende a su valor de equilibrio, pero lo hace sobre una escala temporal tan grande que resulta imposible que la relajación pueda observarse experimentalmente.

En el estudio de la transición vítrea podemos distinguir tres aspectos complementarios:

1. Los cambios de las distintas propiedades del líquido en la transición.
2. El comportamiento dinámico y estático del líquido en las proximidades de T_g .
3. El comportamiento del vidrio.

A continuación comentaremos cada uno de estos tres puntos.

2.2 La transición vítrea de laboratorio.

Como la temperatura de la transición vítrea de laboratorio es fundamentalmente aquella a la que el tiempo medio de relajación del sistema se hace igual al tiempo de observación, está claro que T_g dependerá de la velocidad con que se enfríe el sistema. Por tanto, cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento, menor será la temperatura de la transición vítrea, ya que, como hemos dicho, el tiempo de observación es del orden de la inversa de la velocidad de enfriamiento. En la Figura (2.3) se ha representado ΔH frente a T para dos velocidades de enfriamiento distintas del ortoterfenil, $10^{-1} K/s$ y $10^7 K/s$, observándose que, efectivamente, T_g es menor cuanto menor es la velocidad de enfriamiento. Insertada en dicha figura hemos representado

la dependencia de T_g respecto de la velocidad de enfriamiento para la misma sustancia.

Pero la variación de la velocidad de enfriamiento tiene otro efecto sobre la transición vítrea que también puede observarse en la Figura (2.3). Definamos la anchura de la transición como la temperatura a la que el sistema es un vidrio (han cesado las variaciones configuracionales en el sistema) menos la temperatura a la que el sistema se sale de la curva de equilibrio. En la Figura (2.3) esta anchura viene delimitada por las líneas A_1 y A_2 para la velocidad de enfriamiento más alta, y A_3 y A_4 para la más baja. Se observa que la anchura de la transición es mayor cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento. Es decir, la transición es tanto más abrupta, el cambio en la pendiente de la propiedad de interés (en este caso la entalpía) tanto más rápido cuanto más lentamente se enfría el sistema.

Las observaciones anteriores pueden llevar a pensar que, si se enfriara el sistema de forma infinitamente lenta, experimentaría una transición vítrea abrupta, con salto discontinuo en la pendiente de la entalpía (u otra propiedad de interés). Si esto fuera así, se habría producido lo que se denomina una transición vítrea ideal. Evidentemente, esta transición no puede ser observada experimentalmente, y su posible existencia es cuestionada por bastantes investigadores, aunque defendida por otros.

Centrémonos ahora en los cambios de las propiedades termodinámicas que acompañan la transición vítrea de laboratorio. Como indica Angell [4], la mayoría de los fenómenos observados en dicha transición, cambio del calor específico, coeficiente de dilatación y demás, no son sino la consecuencia de que el sistema se sale del equilibrio termodinámico en algún punto del experimento.

Es un hecho bien establecido experimentalmente que no hay cambio de volumen ni calor latente en la transición vítrea. Esto último implica que la entropía es una función continua en el punto de transición. Sin embargo, el cambio de pendiente en la entalpía que se observa en la Figura (2.2) se traduce en un cambio muy rápido del calor específico C_p . En la Figura (2.4) hemos representado el calor específico del ortoterfenil para el mismo proceso de enfriamiento de la Figura (2.2). Puede observarse la rápida variación de C_p en las proximidades de la transición. Esta caída del calor específico en las proximidades de T_g es una de las señales más características de la transición vítrea. Es importante notar que la curva de la Figura (2.4) se obtiene al enfriar el líquido. Si una vez que éste se ha transformado en vidrio

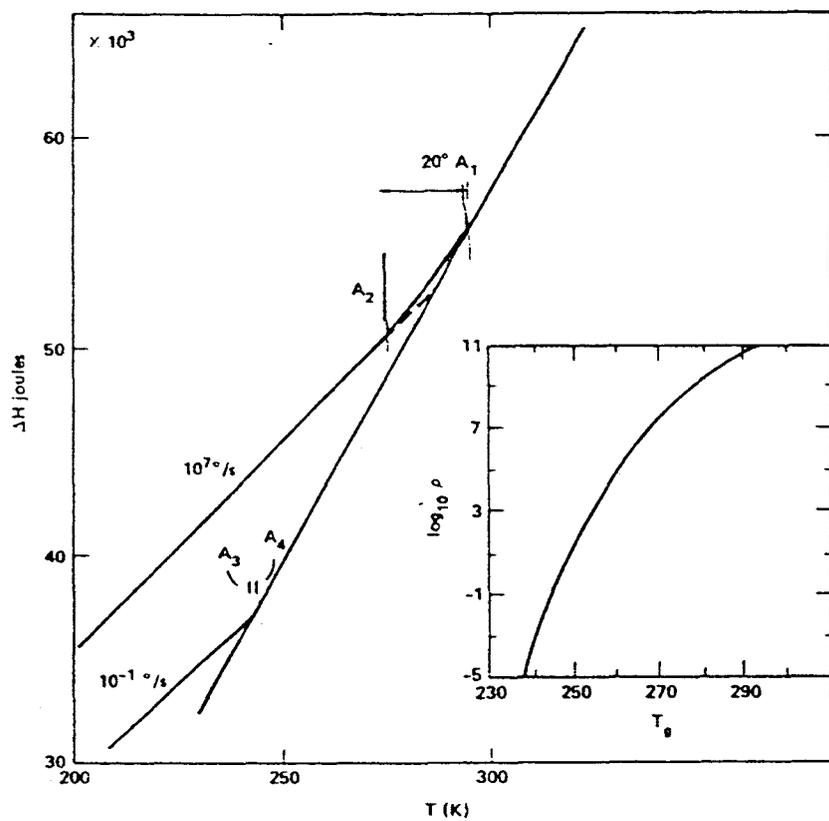


Figura 2.3: Entalpía del ortoterfenil para dos velocidades de enfriamiento distintas. La figura insertada muestra la variación de T_g con la velocidad de enfriamiento para este material.

lo calentamos, la curva que se obtiene es completamente distinta, debido al carácter cinético de la transición vítrea.

Si definimos ΔC_p como

$$\Delta C_p = (C_p)_{\text{liquido}} - (C_p)_{\text{vidrio}} ,$$

es un hecho general que $\Delta C_p \geq 0$. Esto ha sido explicado por algunos autores argumentando que es consecuencia de que en la transición vítrea algunos grados de libertad quedan congelados [4].

También presentan cambios muy rápidos en las proximidades de T_g el coeficiente de dilatación y la compresibilidad del sistema. Sin embargo, mientras que la compresibilidad del líquido es siempre mayor que la del vidrio, no ocurre lo mismo con el coeficiente de dilatación. El coeficiente de dilatación del líquido es mayor que el del vidrio cuando las configuraciones de menor energía son las de menor volumen. En las Figuras (2.5) y (2.6) hemos representado el coeficiente de dilatación, α , y la compresibilidad isoterma, κ_T , para distintos vidrios. En general, puede observarse que un ΔC_p muy grande en la transición implica un $\Delta\alpha$ muy grande. Sin embargo, sustancias cuyo coeficiente de dilatación apenas cambia en la transición pueden tener un ΔC_p grande.

Por analogía a lo que ocurre en las transiciones de fase de equilibrio, se ha intentado relacionar entre sí las variaciones de las distintas magnitudes en las proximidades de T_g . Dado que la temperatura de la transición vítrea a una velocidad de enfriamiento dada depende de la presión, se han realizado numerosas medidas para ver si se cumplen unas relaciones iguales a las de Ehrenfest para las transiciones de equilibrio, esto es, si se cumplen las relaciones,

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{TV\Delta\alpha}{\Delta C_p} \quad (2.1)$$

$$\frac{dT_g}{dp} = \frac{\Delta\kappa_T}{\Delta\alpha} . \quad (2.2)$$

Hemos de señalar que, como la transición vítrea no es una transición de fase de equilibrio, no hay ningún motivo en principio para que se cumplan

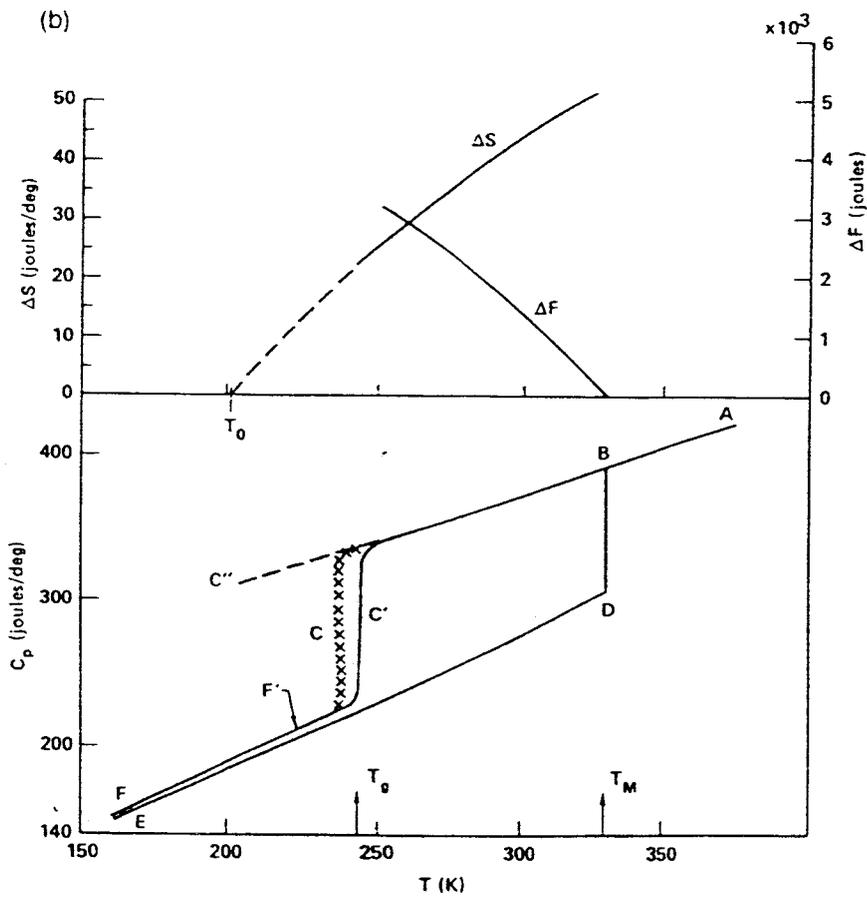


Figura 2.4: Calor específico del ortoterfenil en el proceso de enfriamiento descrito en el texto.

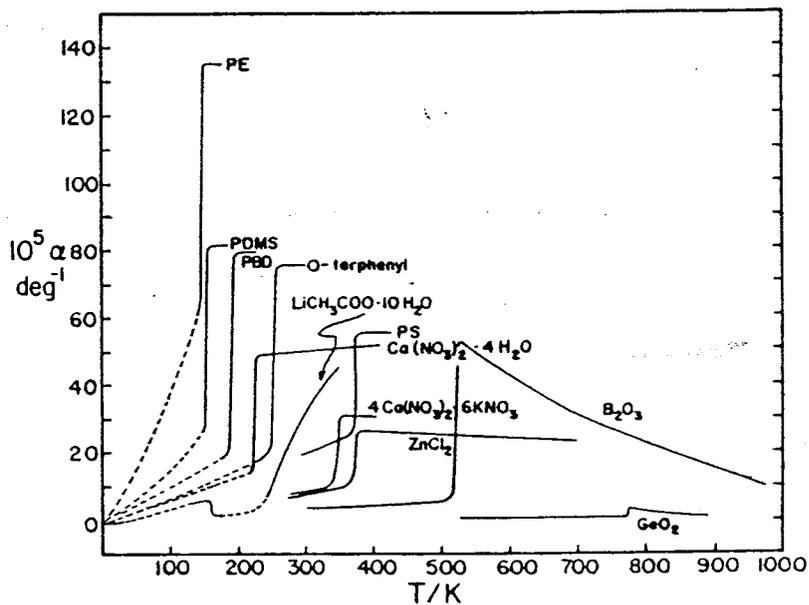


Figura 2.5: Coeficiente de dilatación del ortoterfenil.

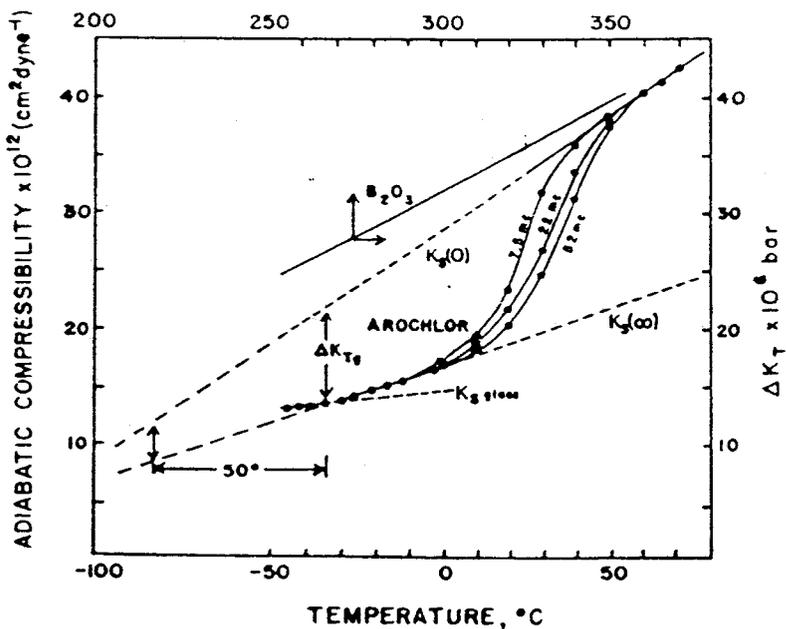


Figura 2.6: Compresibilidad isoterma del ortoterfenil.

estas ecuaciones. Experimentalmente se ha encontrado que, mientras que la relación (2.1) se cumple casi con toda generalidad, la (2.2) nunca se cumple. Dado que la ecuación (2.1) puede obtenerse también a partir de la hipótesis de que la entropía es constante a lo largo de la línea de la transición $T_g(p)$, ésto ha llevado a muchos autores a considerar que la entropía es la magnitud determinante de la temperatura de la transición vítrea.

La discusión anterior plantea de forma natural la cuestión de si existe un límite inferior a la temperatura de la transición conforme enfriamos más y más lentamente, como ya hemos indicado. La extrapolación de los datos experimentales del calor específico parece indicar que sí, pero siempre existe la duda de hasta qué punto esa extrapolación es una buena representación de lo que ocurre realmente en el líquido. Volveremos a este tema cuando analicemos las propiedades del líquido subenfriado.

2.3 El líquido subenfriado en las proximidades de T_g

Al estudiar el líquido subenfriado, conviene distinguir entre sus propiedades termodinámicas y sus propiedades cinéticas o de relajación. De las primeras nos centraremos en la entropía.

2.3.1 Entropía del líquido subenfriado.

Quizá el aspecto más conocido del comportamiento de los líquidos subenfriados en las proximidades de T_g sea la paradoja de Kauzmann [5]. Esta paradoja consiste en que, si extrapolamos la entropía de equilibrio del líquido subenfriado por debajo de la temperatura de la transición vítrea, a una cierta temperatura T_K la entropía se hace igual a la del cristal, y si continuamos disminuyendo la temperatura, la entropía del líquido se hace menor que ella. Dado que la diferencia entre la entropía del líquido subenfriado y la del cristal es aproximadamente igual a la entropía configuracional del sistema, resultaría que la entropía configuracional del líquido se hace cero para la temperatura T_K , y se vuelve negativa por debajo de esa temperatura. Ello constituiría una violación del Tercer Principio de la Termodinámica, así como de los fundamentos de la Mecánica Estadística.

La temperatura de Kauzmann, T_K , suele localizarse unos 20 K por debajo de la temperatura de la transición vítrea estándar T_g , definida como aquélla en la que el tiempo de relajación estructural es del orden de horas. Para el ortoterfenil, por ejemplo, $T_K \sim 200K$.

Surge entonces la pregunta de qué le ocurriría al líquido subenfriado por debajo de T_K . Una posibilidad es que a la temperatura T_K , o a temperaturas ligeramente superiores, el sistema presente una transición a una estructura más ordenada. También es posible, como indicó Kauzmann [5], que al aproximarse a T_K el tiempo medio de cristalización se vuelva muy pequeño, y el material cristalice. Sin embargo, Angell et al. [6] han mostrado que, para diversos materiales, el tiempo característico de cristalización es mayor que el de observación, con lo que la cristalización no se produciría.

Gibbs y DiMarzio [7] propusieron en el año 1958 la existencia de una transición de fase de equilibrio de segundo orden (en el sentido de Ehrenfest) a la temperatura T_K , desde el estado líquido a una fase amorfa de entropía configuracional nula. De esta forma, la transición vítrea de laboratorio no sería más que la manifestación cinética de la transición de fase de equilibrio subyacente.

Otra posibilidad que ha sido propuesta para solucionar la paradoja de Kauzmann es la existencia de una verdadera “congelación” del sistema a la temperatura T_K [3], que sería consecuencia de que a dicha temperatura el tiempo de relajación diverge, se vuelve infinito. El sistema experimentaría en este caso una transición que se suele denominar cinética, y cuyas manifestaciones son muy parecidas a las de una transición de fase de equilibrio de segundo orden en el sentido de Ehrenfest.

Determinar unívocamente si la solución de la paradoja de Kauzmann corresponde a algunas de las posibilidades aquí señaladas es prácticamente imposible a partir del análisis de los datos experimentales, puesto que, por muy pequeña que sea la velocidad de enfriamiento empleada, el sistema siempre se sale del equilibrio antes de alcanzar la temperatura T_K .

2.3.2 Comportamiento dinámico

Un aspecto característico de los líquidos subenfriados en las proximidades de T_g es, sin duda alguna, su relajación tras una perturbación. Esta relajación está caracterizada por un tiempo de relajación fuertemente dependiente de la temperatura, y por una función respuesta no lineal.

El tiempo medio de relajación es el tiempo necesario para que una determinada propiedad del sistema alcance su valor de equilibrio tras una perturbación. En los líquidos subenfriados este tiempo medio de relajación depende fuertemente de la temperatura, y crece muy rápidamente conforme ésta disminuye. Aunque el tiempo medio de relajación, τ , depende de la propiedad que estemos considerando, se encuentra que, en general, para todas las propiedades de volumen del sistema el tiempo de relajación tiene la misma dependencia respecto de la temperatura, y está relacionado con la viscosidad del sistema, η , mediante la ecuación [1]:

$$\tau = C\eta \quad (2.3)$$

donde C es una constante que depende de la propiedad concreta que estemos considerando.

Una de las propiedades generales de los líquidos subenfriados es el rápido aumento de su viscosidad conforme se va disminuyendo la temperatura. En la Figura (2.7) hemos representado η frente a T_g/T para diversos líquidos. En este caso, T_g se ha definido como la temperatura para la que la viscosidad del material se hace igual a $10^{12} Pa$, lo que suele implicar que el tiempo de relajación es del orden de horas. Las curvas pueden ajustarse en general por la conocida función VTF (Vogel-Tamman-Fulcher) [3, 8]:

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{C}{T-T_0}} \quad (2.4)$$

donde η_0 , C y T_0 son parámetros ajustables. Si $T_0 = 0$, la viscosidad y, por tanto, el tiempo medio de relajación del líquido presentan una dependencia tipo Arrhenius respecto de la temperatura. Los líquidos para los que esto sucede fueron denominados “fuertes” por Angell [8], y les corresponde una recta en la gráfica de la Figura 7. Como ejemplos de estos materiales podemos mencionar el SiO_2 y el BeF_2 . El resto de los líquidos subenfriados presentan una cierta curvatura en la gráfica del logaritmo de η frente a $1/T$, siendo mayor la desviación respecto al comportamiento tipo Arrhenius conforme mayor es la curvatura. Los líquidos cuya viscosidad se desvía mucho del comportamiento Arrhenius se denominan “frágiles”, y la desviación respecto a ese comportamiento consiste siempre en que la energía de activación, definida como

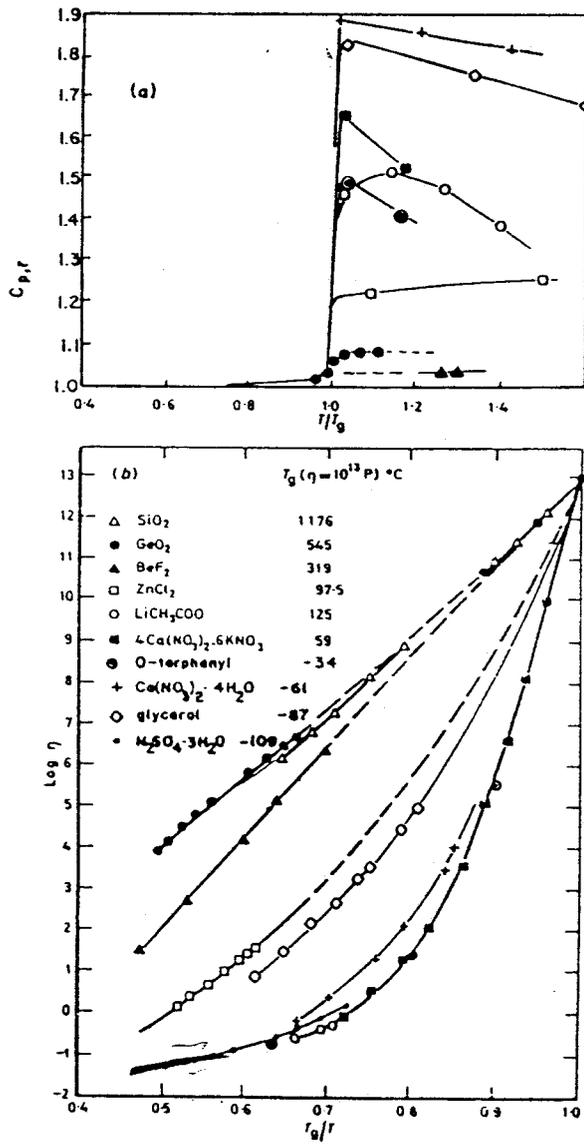


Figura 2.7: Calor específico y viscosidad de algunos líquidos subenfriados frente a T/T_g

$$E_A = \frac{d}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \ln \eta , \quad (2.5)$$

aumenta al disminuir la temperatura. Ejemplos de líquidos frágiles son el ortoterfenil, el salol y el propanol. Estos líquidos presentarían, en principio, una divergencia del tiempo de relajación a la temperatura T_o , pero lo que se observa experimentalmente es una vuelta al comportamiento tipo Arrhenius a bajas temperaturas. Además, la expresión VTF generalmente no puede ser utilizada para ajustar todo el rango de temperaturas, sino que los valores de los parámetros que aparecen en ella dependen del rango de temperatura considerado.

Los líquidos que hemos clasificado como fuertes suelen caracterizarse por una variación pequeña del calor específico en la transición vítrea de laboratorio [4], mientras que en los frágiles esta variación suele ser grande. Esto se ha explicado asociado a que los líquidos fuertes normalmente tienen estructuras muy rígidas, que ofrecen mucha resistencia al cambio ante una variación de temperatura o presión. Los líquidos frágiles, sin embargo, presentan estructuras que pueden cambiar fácilmente ante una perturbación, lo que explicaría la fuerte caída del calor específico al producirse la transición vítrea y el posterior “congelamiento” del sistema.

La relajación del sistema puede describirse con mayor detalle mediante la **función respuesta**. Cuando un líquido subenfriado es sometido a un cambio brusco de temperatura o presión, sus propiedades: entalpía, volumen..., experimentan un cambio repentino, que es seguido de una evolución más gradual y lenta hacia el valor de equilibrio. El cambio inicial casi instantáneo se debe a la rápida relajación de la parte vibracional de las propiedades del sistema, mientras que la parte lenta de la relajación está asociada a reordenamientos estructurales que se producen en el material hasta que alcanza el equilibrio. Esta parte lenta o configuracional de la relajación puede caracterizarse por la función de relajación o función respuesta, $\phi_p(t)$, que depende de la propiedad p que estemos considerando y se define como:

$$\phi_p(t) = \frac{p(t) - p(\infty)}{p(0^+) - p(\infty)} \quad (2.6)$$

donde $p(0^+)$ es el valor de la propiedad p justo después del cambio instantáneo y $p(\infty)$ el valor de equilibrio.

La relajación del líquido subenfriado se caracteriza porque presenta una distribución ancha de tiempos de relajación, siendo, además, no exponencial y no lineal. Frecuentemente, la función de relajación puede ajustarse bastante bien a una función tipo KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) [1, 2, 3, 14]

$$\phi(t) = \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\beta \right\}, \quad (2.7)$$

siendo β y τ_0 parámetros ajustables. En general, las distintas propiedades de un material presentan formas distintas de relajación y, por tanto, distintos valores de los parámetros β y τ_0 . Además, un único valor de dichos parámetros no suele ser suficiente para ajustar la relajación de una propiedad del sistema a lo largo de toda su evolución. Normalmente, la pendiente de $\phi(t)$ es mayor en las primeras etapas de la relajación que en las últimas, lo que indica que la mayor parte de la misma ocurre en los instantes iniciales.

La utilidad de la función KWW para ajustar la relajación de los líquidos subenfriados ha sido justificada teóricamente por Brey y Prados [9] en el caso de sistemas con una distribución ancha de tiempos de relajación, encontrándose además que cuanto más ancha es dicha distribución, más pequeño es el valor del parámetro β .

Experimentalmente se encuentra que los líquidos fuertes suelen presentar valores de β grandes, muy próximos a la unidad, lo que supone que en estos materiales la relajación es prácticamente exponencial. Los líquidos frágiles, por el contrario, se caracterizan por funciones de relajación cuyo parámetro β es pequeño, normalmente inferior a 0.5.

Para algunos líquidos subenfriados la función de relajación posee una propiedad de escala consistente en que $\phi(t)$ depende de la temperatura sólo a través de un tiempo característico τ_0 , es decir, puede escribirse en la forma,

$$\phi(t) = f \left(\frac{t}{\tau_0} \right) \quad (2.8)$$



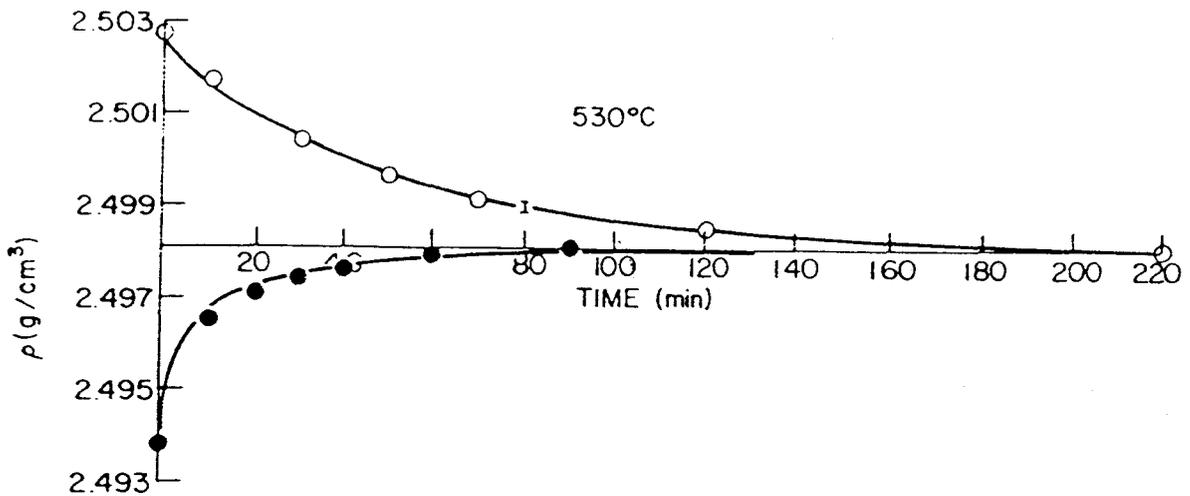


Figura 2.8: *Relajación de la densidad de una muestra de un vidrio a la temperatura de 530°C desde los estados de equilibrio correspondientes a 560°C y 500°C .*

donde la función f es independiente de la temperatura. Esos materiales se denominan termorreológicamente simples. En un material termorreológicamente simple el parámetro β es independiente de la temperatura.

La simplicidad termorreológica no suele cumplirse en la mayoría de los líquidos subenfriados, especialmente cuando se consideran rangos muy amplios de temperatura. Normalmente, se observa que β disminuye conforme bajamos la temperatura, lo que implica un ensanchamiento de la distribución de tiempos de relajación.

Otro aspecto importante de la relajación de los líquidos subenfriados en las proximidades de T_g es la no linealidad de la misma. Ello implica que la función de relajación tras un salto de temperatura depende de la magnitud y signo de dicho salto. Por ejemplo, en la Figura (2.8) hemos representado la relajación de la densidad de dos muestras de un mismo líquido subenfriado a la temperatura de 530°C , siendo la temperatura inicial de una de ellas 500°C y la de la otra 560°C . Para tiempos suficientemente grandes la densidad de ambas muestras tiende a la de equilibrio, pero la que estaba inicialmente a temperatura más alta relaja más rápidamente que la otra. Otra manifestación de la no linealidad es la histéresis que presentan los líquidos subenfriados al ser sucesivamente enfriados y calentados, así como el llamado experimento de "crossover".

La razón de la no linealidad de la relajación de los líquidos subenfriados es que el tiempo de relajación depende de la estructura. En consecuencia, el

tiempo de relajación cambia al cambiar la misma. Ello explicaría, además, por qué la función de relajación del vidrio depende de su historia, así como que el tiempo de relajación efectivo a una temperatura dada sea distinto en las etapas iniciales que en las finales.

2.4 El estado vítreo

Otra característica de los vidrios es que sus propiedades dependen de su historia. Así, si enfriamos una misma muestra con diferentes velocidades de enfriamiento, los vidrios resultantes pueden tener propiedades muy diferentes. Este efecto de memoria no es más que una manifestación de que la temperatura de la transición vítrea depende de la velocidad de enfriamiento, y, por ello, velocidades de enfriamiento distintas pueden llevar a que el mismo material tenga propiedades muy diferentes. Esto es de gran interés desde el punto de vista tecnológico, puesto que permite, en cierta medida, escoger las propiedades del vidrio resultante.

Un concepto que ha demostrado ser de gran utilidad para estudiar el estado vítreo es el de temperatura ficticia [10]. Dada una propiedad p , se denomina temperatura ficticia asociada con dicha propiedad a aquélla temperatura a la que el líquido subenfriado en equilibrio tendría el mismo valor de la propiedad p que tiene nuestro sistema. Mientras el sistema permanece en equilibrio, la temperatura ficticia es igual a la temperatura real del sistema. Una vez que el sistema se separa del equilibrio, la temperatura ficticia y la real no coinciden, volviéndose la primera constante una vez que el sistema queda congelado. El valor de la temperatura ficticia permite caracterizar el vidrio resultante de un determinado programa de enfriamiento. Es importante señalar, sin embargo, que depende de la propiedad p considerada y, en general, a distintas propiedades de un mismo material les corresponden distintos valores de la temperatura ficticia del sistema congelado. Esto es una consecuencia de que el estado en que queda congelado el sistema no corresponde a ningún estado de equilibrio del líquido subenfriado. Además, si ésto no fuera así, es decir, si todas las temperaturas ficticias de todas las propiedades del sistema fueran idénticas, podríamos caracterizar el estado vítreo por un único parámetro de orden estructural, y en la práctica se encuentra que ello no es posible.

Se define el valor residual de una propiedad p de un vidrio como la diferencia entre el valor de la propiedad p en el vidrio en el cero absoluto (que se obtiene extrapolando el valor que tiene dicha propiedad una vez que el sistema queda congelado), y el valor de esa misma propiedad en el líquido subenfriado en equilibrio también a $T = 0K$. El valor de las propiedades residuales depende de la velocidad de enfriamiento empleada para preparar el vidrio, pero también de la forma de la curva de equilibrio de la propiedad en cuestión. Así, propiedades que presenten una variación muy rápida en su valor de equilibrio a bajas temperaturas conducirán a valores residuales grandes y que variarán fuertemente con la velocidad de enfriamiento. Por el contrario, si el valor de equilibrio de p es prácticamente constante a bajas temperaturas, las propiedades residuales pueden ser muy pequeñas.

En cualquier caso, para un sistema dado y una propiedad dada, resulta de gran interés el estudio de la dependencia de las propiedades residuales respecto de la velocidad de enfriamiento. Este es un tema que ha recibido gran atención en la bibliografía reciente [11, 12, 13], puesto que la forma concreta de esta dependencia puede dar información sobre los mecanismos que gobiernan la relajación del sistema. Así, por ejemplo, para sistemas que pueden describirse como un conjunto de sistemas de dos niveles, TLS, se han encontrado principalmente dos tipos de dependencia de las propiedades residuales respecto de la velocidad de enfriamiento en el límite de enfriamientos muy lentos: dependencia potencial y dependencia logarítmica. La primera corresponde a que la energía de excitación de todos los TLS sea igual, mientras que la segunda aparece cuando se tiene una distribución suave de energías de excitación. Si la distribución de energías de excitación no corresponde a ninguno de estos dos supuestos, o el sistema no puede ser descrito como un conjunto de TLS, podemos esperar, en principio, cualquier otro tipo de dependencia de las propiedades residuales respecto de la velocidad de enfriamiento.

Capítulo 3

Transición vítrea ideal y la teoría de Adam y Gibbs

La paradoja de Kauzmann y la rápida variación que presentan algunas propiedades como el calor específico o el coeficiente de dilatación en las proximidades de la transición vítrea de laboratorio, sugieren la posible existencia de una transición de fase de equilibrio a una cierta temperatura T_2 . Esta transición suele denominarse transición vítrea ideal, y la extrapolación de los datos experimentales ha llevado a situarla unos $20K$ por debajo de T_g (definida como la temperatura a la que la viscosidad del líquido se hace del orden de $10^{12} Pa$).

La existencia de la transición vítrea ideal es, quizá, una de las cuestiones más polémicas dentro de la teoría de los líquidos subenfriados. Debe notarse que, aún en el caso de que exista, no puede ser observada experimentalmente, puesto que al acercarnos a ella el tiempo de relajación diverge, con lo que el sistema se sale del equilibrio antes de llegar a la temperatura T_2 . Por tanto, la transición sólo puede obtenerse extrapolando las curvas de equilibrio, y la validez de dicha extrapolación es una cuestión discutible. Además, los cambios en las diversas propiedades termodinámicas en las proximidades de T_g pueden explicarse en los vidrios sin necesidad de recurrir a una transición de fase de equilibrio. Así, por ejemplo [15], basta con admitir que, por debajo de T_g , el sistema queda congelado en una estructura fija, presentando sólo grados de libertad vibracionales, mientras que por encima de T_g puede cambiar su estructura sobre una escala temporal menor que el tiempo de observación.

Así pues, la posibilidad de una transición de fase de equilibrio es una cuestión abierta, a la que es difícil dar respuesta con las teorías y datos experimentales actuales.

3.1 El modelo de Gibbs y DiMarzio

Gibbs y DiMarzio [7, 16] propusieron en el año 1958 un modelo de vidrio polimérico que presentaba una transición de fase de segundo orden a la temperatura T_2 . Dicha transición fue identificada con la transición vítrea ideal.

El modelo de Gibbs y DiMarzio es un modelo reticular de polímeros, constituido por n_x cadenas de x monómeros. Todas las configuraciones del sistema se ajustan a una red, cuyos nudos tienen un tamaño tal que cabe un monómero. Sea n_o el número de sitios vacantes en la red. Si el número de coordinación es z , hay $z - 1$ orientaciones posibles del enlace entre dos monómeros. Vamos a admitir que una de esas orientaciones corresponde a una energía mínima, ϵ_1 , mientras que las otras $z - 2$ orientaciones corresponden a un estado de enlace "flexionado", con energía $\epsilon_2 > \epsilon_1$. Si f es la fracción de enlaces flexionados, la energía intramolecular será función de f . Dado que los huecos implican ausencia de enlace, hay que considerar también una componente de energía de huecos del sistema. Con todo ésto, la energía del sistema es una función de f y n_o , y la función de partición del sistema es de la forma

$$Q(T) = \sum_{f, n_o} W(f, n_o) e^{-\beta E(f, n_o)}, \quad (3.1)$$

donde $W(f, n_o)$ es el número de estados accesibles con valores dados de f y n_o . Gibbs y DiMarzio utilizaron una expresión aproximada para este número de estados propuesta por Flory-Huggins, y de esta forma pudieron calcular el logaritmo de $Q(T)$, sustituyendo para ello la suma anterior por el máximo sumando. A partir del $\ln Q$ pueden calcularse las propiedades termodinámicas del sistema, y se encuentra que existe una transición de fase de segundo orden en el sentido de Ehrenfest a una cierta temperatura T_2 . En dicha transición la entropía del sistema se hace cero, permaneciendo nula para temperaturas inferiores. Esto está asociado a que el número de estados

accesibles al sistema, $W(f, n_o)$, disminuye al ir disminuyendo la temperatura, lo que se traduce en una rápida disminución de la entropía. A la temperatura T_2 sólo hay una configuración accesible al sistema, y, por tanto, la entropía se hace cero. El modelo resuelve por tanto la paradoja de Kauzmann, porque la entropía no toma nunca valores negativos. Además, se pueden calcular los saltos del calor específico y la compresibilidad en la transición, expresándolos únicamente en función de los parámetros internos del problema.

Por tanto, la teoría de Gibbs y DiMarzio predice una transición de fase a la temperatura T_2 . Para obtener una descripción completa de los vidrios, es todavía necesario establecer qué consecuencias tiene esa transición sobre las propiedades dinámicas del sistema. Gibbs y DiMarzio argumentan que la rápida disminución del número de estados accesibles al sistema en las proximidades de T_2 se traduce en un aumento de la dificultad de que se produzcan cambios configuracionales, y, en consecuencia, un aumento de la viscosidad y el tiempo de relajación. De esta manera, se establece la conexión entre las propiedades de equilibrio del sistema y sus propiedades dinámicas. Adam y Gibbs [17] profundizaron en esta relación entre la dinámica y la entropía de equilibrio, y derivaron, bajo hipótesis no siempre claras, una expresión para el tiempo medio de relajación. Más adelante volveremos sobre esta teoría.

En resumen, Gibbs y DiMarzio afirman que el comportamiento de los líquidos subenfriados en las proximidades de T_g es una manifestación de una transición de fase termodinámica que tendría lugar a una temperatura T_2 , inferior a T_g , si pudiéramos mantener el sistema en equilibrio hasta dicha temperatura. Sin embargo, ello es siempre imposible, debido a que el tiempo de relajación del sistema crece rápidamente al aproximarnos a T_2 , por lo que la existencia de la transición no ha podido comprobarse nunca experimentalmente.

3.2 Discusión del modelo

Uno de los principales logros de la teoría de Gibbs y DiMarzio (G&D) es que resuelve de manera satisfactoria la paradoja de Kauzmann, y que abre el camino para el desarrollo de las teorías entrópicas de la relajación de los vidrios. Como ya hemos dicho, una teoría de este tipo fue propuesta por

Adam y Gibbs [17]. Sin embargo, tal y como señala Goldstein [15], la teoría de G&D tiene una serie de puntos débiles.

En primer lugar, un modelo tal y como el que desarrollaron G&D sólo sería aplicable a un sistema de polímeros en el que las cadenas van perdiendo flexibilidad al disminuir la temperatura. Pero los vidrios pueden formarse a partir de fluidos de muy distinta naturaleza, y no sólo de fluidos poliméricos. Es imposible trasladar las particularidades del modelo de G&D a sistemas como los vidrios metálicos o iónicos.

La principal objeción que se ha puesto a la teoría de G&D [15, 18, 19, 20] se basa en el hecho de que utiliza una expresión aproximada, la propuesta por Flory-Huggins, para evaluar el número de estados accesibles al sistema. Dado que la disminución de este número de estados al disminuir la temperatura es lo que provoca la aparición de la transición de fase, surge la cuestión de hasta qué punto dicha transición es algo más que un artificio provocado por la aproximación utilizada. Es decir, no está claro si al considerar la forma exacta de la densidad de estados seguirá existiendo la transición vítrea ideal a una temperatura finita, incluso dentro del modelo de G&D.

Resultaría, pues, interesante considerar una forma general de la densidad de estados accesibles al sistema, y analizar qué condiciones debe cumplir dicha densidad para que el sistema presente una transición de fase de segundo orden del tipo de G&D a una temperatura dada. Nosotros hemos realizado dicho estudio [21], incluyendo además las vibraciones del sistema. La inclusión de las vibraciones responde a dos razones fundamentales. La primera de ellas es que no está claro si, admitido que se produce una transición a la temperatura T_2 cuando se consideran sólo los grados de libertad configuracionales, dicha transición seguirá existiendo al incluir las vibraciones, y tampoco cómo afectarán esas vibraciones a esa transición en caso de que exista. La segunda razón para incluir las vibraciones es la evidencia experimental [22] de que no todo el calor específico de exceso de los vidrios tiene un origen configuracional, sino que hay una contribución vibracional que proviene de la dependencia de la frecuencia característica de vibración del sistema respecto del estado configuracional del mismo. Por tanto, para entender las propiedades de los vidrios y su dependencia respecto de la temperatura parece ser necesario tener en cuenta las vibraciones de las partículas.

A continuación presentamos una generalización de la teoría de G&D. En primer lugar, consideraremos sólo la contribución configuracional, analizando qué condiciones debe cumplir la densidad de estados para que se produzca la

transición. Más tarde incluiremos las vibraciones, estudiando su influencia sobre la posibilidad de que se produzca la transición. Por último, calcularemos las distintas propiedades del sistema por encima y por debajo de la transición vítrea, evaluando el salto del calor específico, compresibilidad y coeficiente de dilatación.

3.3 Generalización de la teoría de Gibbs y DiMarzio

El modelo que nosotros consideraremos es un modelo reticular de polímeros del tipo considerado por G&D. El modelo está compuesto por n_x cadenas de polímeros de x monómeros que ajustan en una red. La energía del sistema está determinada por dos parámetros: f , relacionado con la rigidez de la cadena, y n_o , número de huecos del sistema:

$$E = E(f, n_o) . \quad (3.2)$$

El volumen del sistema viene dado por

$$V = (xn_x + n_o)C(p) , \quad (3.3)$$

donde $C(p)$ es el volumen de un nudo de la red, que como dijimos debe ser tal que en él quepa un monómero. En nuestro modelo hemos considerado que este volumen unidad depende de la presión, aunque con más generalidad es posible una dependencia respecto de la temperatura. Como veremos más adelante, esto sólo introduciría una dependencia respecto de la temperatura del coeficiente de dilatación por debajo de la transición, y evidencias experimentales [4] indican que dicho coeficiente es prácticamente constante por debajo de T_g para la mayoría de los vidrios.

La función de partición configuracional del sistema en el colectivo isotermodisobárico es:

$$\gamma(T, p, n_x) = \sum_{f, n_o} \mathcal{P}(f, n_o) e^{-\beta(E+pV)} ; , \quad (3.4)$$

siendo $\beta = 1/k_B T$ y $\mathcal{P}(f, n_o)$ el número de estados configuracionales con unos valores dados de los parámetros f y n_o . Este número de estados debe ser mayor que un cierto valor, \mathcal{P}_o . Por ejemplo, no tiene sentido considerar valores de f y n_o que lleven a valores de \mathcal{P} menores que la unidad. El apóstrofe en el sumatorio (3.4) indica que sólo sumamos para aquellos valores de los parámetros que sean compatibles con la restricción

$$\mathcal{P}(f, n_o) \geq \mathcal{P}_o. \quad (3.5)$$

La energía del sistema es una función creciente de f y n_o . Como el número de estados accesibles a un sistema es generalmente mayor cuanto mayor sea su energía, podemos admitir que $\mathcal{P}(f, n_o)$ es una función creciente de f y n_o . Por tanto, la condición (3.5) se traducirá en que para cada valor de f hay un valor mínimo de n_o y viceversa.

Una vez que conocemos la función de partición del sistema podemos calcular su energía libre de Gibbs,

$$G(T, p, n_x) = -k_B T \ln \gamma(T, p, n_x), \quad (3.6)$$

y a partir de ahí derivar todas sus propiedades termodinámicas. En general, suele presentarse el problema de que no es posible evaluar la suma (3.4) de manera exacta, y lo que se hace es aproximarla en (3.6) por su término máximo. Este procedimiento suele llevar a resultados que son correctos en el límite termodinámico. Es decir, admitimos que

$$\gamma(T, p, n_x) \sim \gamma(T, p, n_x; \tilde{f}, \tilde{n}_o), \quad (3.7)$$

siendo $\gamma(T, p, n_x; f, n_o)$ el término general de la suma (3.4), y \tilde{f} y \tilde{n}_o los valores de los parámetros que hacen máximo dicho término general para una temperatura y presión dadas, teniendo presente la restricción (3.5). Si nos olvidamos por un momento de dicha restricción, los valores de los parámetros correspondientes al máximo, vendrán dados por las ecuaciones:

$$\frac{\partial \ln \mathcal{P}}{\partial f} - \beta \frac{\partial E}{\partial f} = 0, \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial \ln \mathcal{P}}{\partial n_o} - \beta \frac{\partial E}{\partial n_o} - \beta p C(p) = 0. \quad (3.9)$$

La solución de estas ecuaciones son unos valores de los parámetros \tilde{f} y \tilde{n}_o que dependen de la temperatura y presión del sistema. La condición de máximo implica también que

$$\frac{\partial^2 \ln \mathcal{P}}{\partial f^2} - \beta \frac{\partial^2 E}{\partial f^2} < 0, \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial^2 \ln \mathcal{P}}{\partial n_o^2} - \beta \frac{\partial^2 E}{\partial n_o^2} < 0, \quad (3.11)$$

en (\tilde{f}, \tilde{n}_o) . Dado que la energía del sistema, $E(\tilde{f}, \tilde{n}_o)$, debe aumentar al aumentar la temperatura, \tilde{f} y \tilde{n}_o han de ser funciones crecientes de la misma. Por tanto, al ir disminuyendo la temperatura del sistema, \tilde{f} y \tilde{n}_o disminuirán también. Pero debido a la restricción (3.5) no pueden hacerlo de manera indefinida. La ecuación

$$\mathcal{P}(\tilde{f}(T, p), \tilde{n}_o(T, p)) = \mathcal{P}_o, \quad (3.12)$$

determinará, para cada valor de la presión una temperatura $T_2(p)$ tal que por debajo de ella las ecuaciones (3.8) y (3.9) llevan a un valor de \mathcal{P} menor que el valor mínimo permitido por la condición (3.5). Por tanto, el sumando correspondiente no aparecerá en la suma (3.4) y, en consecuencia, no puede utilizarse para aproximar la misma.

Surge entonces el problema de cómo evaluar la contribución a la suma (3.4) por debajo de la temperatura $T_2(p)$. Ahora bien, si $\gamma(T, p, n_x; f, n_o)$ para unos valores dados de temperatura y presión tiene un sólo máximo (\tilde{f}, \tilde{n}_o) y este máximo se va moviendo hacia valores más pequeños de los parámetros conforme disminuimos la temperatura, parece razonable admitir que por debajo de T_2 la máxima contribución a la suma vendrá dada por el

mínimo valor permitido de los parámetros, aunque no se corresponda con el máximo de la función $\gamma(T, p, n_x; f, n_o)$ cuando no se consideran restricciones.

Con ésto, la forma funcional de la función de partición resulta ser distinta por encima y por debajo de la temperatura $T_2(p)$. Para $T \geq T_2$ se tiene:

$$\gamma_{>}(T, p, n_x) = \mathcal{P}(\tilde{f}, \tilde{n}_o) e^{-\beta(\tilde{E} + p\tilde{V})}, \quad (3.13)$$

mientras que para $T \leq T_2$:

$$\gamma_{<}(T, p, n_x) = \mathcal{P}_o e^{-\beta(\tilde{E}_2 + p\tilde{V}_2)}, \quad (3.14)$$

siendo \tilde{f}_2 y \tilde{n}_2 los valores mínimos de los parámetros a la presión considerada, \tilde{E} y \tilde{V} la energía y volumen del sistema evaluados en \tilde{f} y \tilde{n}_o , y análogamente \tilde{E}_2 y \tilde{V}_2 .

Los argumentos anteriores nos permiten concluir que el estado configuracional del sistema queda congelado por debajo de la temperatura T_2 , que corresponderá, como veremos más adelante, a una transición de fase de segundo orden en el sentido de Ehrenfest. Antes de ello, veamos cuales son las condiciones requeridas para que dicha transición se produzca a una temperatura $T_2 > 0$ y, en consecuencia, el sistema presente una transición de fase a una temperatura finita.

En el colectivo microcanónico la temperatura del sistema se relaciona con el número de estados accesibles mediante la relación:

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \ln \mathcal{P}}{\partial E} = \frac{\partial \ln \mathcal{P}}{\partial f} \frac{\partial f}{\partial E} + \frac{\partial \ln \mathcal{P}}{\partial n_o} \frac{\partial n_o}{\partial E}. \quad (3.15)$$

Por tanto, la temperatura T_2 viene dada por

$$\beta_2 = \frac{1}{k_B T_2} = \left(\frac{\partial \ln \mathcal{P}}{\partial E} \right)_{\tilde{f}_2, \tilde{n}_o} . \quad (3.16)$$

Si la pendiente de $\ln \mathcal{P}$ es finita en $\tilde{E}_2 = E(\tilde{f}_2, \tilde{n}_{o2})$, entonces el sistema presentará la transición a una temperatura T_2 distinta de cero. Por el contrario, si dicha pendiente es infinita, T_2 será igual a cero y el sistema no presentará transición vítrea ideal. El modelo de Gibbs y DiMarzio [7, 16] es un ejemplo de sistema en el que el logaritmo de la densidad de estados tiene pendiente finita para el valor mínimo de la energía y, por tanto, presenta transición de fase. Stillinger [19], sin embargo, ha formulado un modelo de vidrios basado en una distribución de defectos en el que la pendiente es infinita para el valor mínimo de la energía y, por tanto, no obtiene transición vítrea.

Una vez que hemos establecido la condición que debe cumplir la densidad configuracional de estados para que exista la transición vítrea, vamos a considerar el efecto de las vibraciones sobre dicha transición.

3.4 Influencia de las vibraciones

En el sistema que estamos considerando, vamos a incluir las vibraciones admitiendo que la función de partición viene dada por la expresión:

$$\gamma(T, p, n_x) = \sum_{f, n_o} \mathcal{P}(f, n_o) Z_v(T, n_o) e^{-\beta(E+pV)}, \quad (3.17)$$

donde la suma sigue teniendo que cumplir la condición (3.5). $Z_v(T, n_o)$ es la función de partición configuracional, que depende, a través de n_o , del estado en que se encuentre el sistema. A fin de hacer el modelo suficientemente explícito, supondremos que para cada valor de n_o el sistema posee una frecuencia característica de vibración de los modos de la red ω , de forma que toda la dependencia de Z_v respecto de n_o y T tiene lugar a través del parámetro λ definido como:

$$\lambda = \frac{\hbar\omega}{k_B T}. \quad (3.18)$$

Además, como la densidad del sistema disminuye al aumentar n_o , es lógico admitir que ω es una función decreciente de este parámetro. Suponiendo un espectro de vibración tipo Einstein, escribimos

$$Z_v(T, n_o) = \mathcal{D}(\lambda)^{3x n_x} , \quad (3.19)$$

siendo $\mathcal{D}(\lambda)$ la función de partición de un modo de frecuencia ω .

El procedimiento a seguir a partir de aquí es idéntico al que seguimos cuando sólo teníamos en cuenta los grados de libertad configuracionales del sistema. Sustituimos la suma (3.17) por su término máximo, que corresponderá a valores de los parámetros dados por las ecuaciones:

$$\frac{\partial \ln \mathcal{P}}{\partial f} - \beta \frac{\partial E}{\partial f} = 0 , \quad (3.20)$$

$$\frac{\partial \ln \mathcal{P}}{\partial n_o} - \beta \frac{\partial E}{\partial n_o} - \beta p C(p) + 3x n_x \frac{1}{\omega} \left| \frac{\partial \omega}{\partial n_o} \right| \beta E_v = 0 , \quad (3.21)$$

donde hemos tenido en cuenta la relación de $\mathcal{D}(\lambda)$ y sus derivadas con las propiedades vibracionales del sistema obtenidas en el Apéndice A, así como el hecho de que ω es una función decreciente de n_o . La condición de máximo implica asimismo que en (\tilde{f}, \tilde{n}_o) se tienen que cumplir las desigualdades:

$$\frac{\partial^2 \ln \mathcal{P}}{\partial n_o^2} - \beta \frac{\partial^2 E}{\partial f^2} < 0 , \quad (3.22)$$

$$\frac{\partial^2 \ln \mathcal{P}}{\partial n_o^2} - \beta \frac{\partial^2 E}{\partial n_o^2} + 3x n_x \beta \left[\frac{T}{\omega^2} \left(\frac{\partial \omega}{\partial n_o} \right)^2 C_{V,v}(\omega, T) - \frac{1}{\omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial n_o^2} E_v \right] < 0 , \quad (3.23)$$

donde $C_{V,v}$ es la capacidad calorífica del sistema asociada a las vibraciones.

De nuevo la condición (3.5) determinará una temperatura $T_2(p)$ por debajo de la cual el estado configuracional del sistema quedará congelado, pero ahora las funciones $\tilde{f}(T, p)$ y $\tilde{n}_o(T, p)$ que hemos de sustituir en dicha condición son las soluciones de las ecuaciones (3.20) y (3.21). Ello implica que la temperatura T_2 que se obtiene al incluir las vibraciones es, en general, distinta a la que obteníamos cuando considerábamos únicamente la contribución configuracional, y que de ahora en adelante llamaremos $T_{2,c}$.

Cabe preguntarse cómo será ésta nueva temperatura de transición, T_2 , comparada con $T_{2,c}$, y si la inclusión de las vibraciones destruye la posibilidad de una transición vítrea ideal.

Sea por tanto un sistema tal que la pendiente de $\ln \mathcal{P}$ para el valor mínimo de los parámetros es finita y, por tanto, $T_{2,c}$ es distinta de cero. Las ecuaciones que proporcionan el máximo cuando se incluyen las vibraciones difieren de las (3.8) y (3.9) únicamente en el término $3xn_x \left| \frac{\partial \omega}{\partial n_o} \right| \beta E_v$, que es siempre positivo, puesto que la energía de vibración siempre lo es. En el Apéndice B demostramos que en estas condiciones se cumple que

$$\tilde{n}_o(T) > \tilde{n}_{o,c}(T) . \quad (3.24)$$

Si, además, de acuerdo con la imagen física que estamos desarrollando, admitimos que en el equilibrio cuanto mayor es \tilde{n}_o mayor es también \tilde{f} , resulta que

$$\tilde{f}(T) \geq \tilde{f}_c(T) . \quad (3.25)$$

En consecuencia, se obtiene que, a una temperatura y presión dadas, los valores más probables de los parámetros f y n_o son mayores cuando se consideran las vibraciones de lo que eran cuando se tienen únicamente en cuenta los grados de libertad configuracionales. Dado que la transición se produce cuando los parámetros alcanzan su valor mínimo, está claro que al incluir las vibraciones este máximo se alcanzará a temperaturas inferiores que cuando considerábamos únicamente grados de libertad configuracionales. Es decir, se verifica la desigualdad:

$$T_2 < T_{2,c} . \quad (3.26)$$

Por ejemplo, en el modelo de G&D la ecuación que determina el máximo de f es independiente de n_o , lo que supone que, a una temperatura y presión dadas, el valor de equilibrio de f no depende de la consideración de las vibraciones, y estamos dentro de la hipótesis de la ecuación (3.25). Por tanto, si incluyéramos las vibraciones en el modelo de G&D, la temperatura de la transición vítrea se desplazaría hacia valores inferiores.

El hecho de que al incluir las vibraciones la temperatura de la transición disminuya respecto del caso estrictamente configuracional no implica necesariamente que se destruya la posibilidad de una transición de fase. Esto dependerá del modelo concreto que estemos considerando, porque evidentemente la temperatura de la transición se puede ir a cero.

3.5 Propiedades de equilibrio

Una vez que hemos encontrado las condiciones bajo las cuales un sistema presenta una transición vítrea ideal y hemos estudiado el efecto de las vibraciones sobre esa transición, admitamos que tenemos un sistema tal que la condición (3.5) se satisface para una temperatura finita T_2 . Para temperaturas superiores a T_2 los parámetros configuracionales varían al variar la temperatura, mientras que para temperaturas inferiores se vuelven constantes. La función de partición del sistema es, entonces, para $T > T_2$

$$\gamma_{>}(T, p, n_x) = \mathcal{P}(\tilde{f}, \tilde{n}_o) \left[\mathcal{D}\left(\frac{\hbar\tilde{\omega}}{k_B T}\right) \right]^{3x n_x} e^{-\beta(\tilde{E} + p\tilde{V})}, \quad (3.27)$$

y para $T < T_2$

$$\gamma_{<}(T, p, n_x) = \mathcal{P}_o \left[\mathcal{D}\left(\frac{\hbar\tilde{\omega}_2}{k_B T}\right) \right]^{3x n_x} e^{-\beta(\tilde{E}_2 + p\tilde{V}_2)}. \quad (3.28)$$

A partir de la función de partición podemos calcular todas las propiedades de equilibrio del sistema, y estudiar las características de la transición que tiene lugar a la temperatura T_2 . Teniendo en cuenta los resultados del Apéndice A, se obtiene que para $T \geq T_2$ la entropía es igual a:

$$S_{>}(T, p) = \ln \mathcal{P}(\tilde{f}, \tilde{n}_o) + 3x n_x k_B \left[\ln \mathcal{D}\left(\frac{\hbar\tilde{\omega}}{k_B T}\right) - \frac{\hbar\tilde{\omega}}{k_B T} \frac{d \ln \mathcal{D}(\lambda)}{d\lambda} \right]. \quad (3.29)$$

Definiendo la entropía configuracional en la manera usual

$$S_c(T, p) = k_B \ln \mathcal{P}(\tilde{f}, \tilde{n}_o), \quad (3.30)$$

y teniendo en cuenta la expresión de la entropía vibracional dada en el Apéndice A, podemos reescribir la entropía del sistema en la forma:

$$S_{>}(T, p) = S_c(T, p) + S_v(\tilde{\omega}, T). \quad (3.31)$$

El volumen será:

$$V_{>}(T, p) = [pC'(p) + C(p)](xn_x + \tilde{n}_o), \quad (3.32)$$

y los coeficientes relacionados con las derivadas segundas de la energía libre:

$$\kappa_{>}(p, T) = -\frac{2C''(p) + pC'''(p)}{C(p) + pC'(p)} - \frac{1}{xn_x + \tilde{n}_o} \frac{\partial \tilde{n}_o}{\partial p}, \quad (3.33)$$

$$\alpha_{>}(T, p) = \frac{1}{xn_x + \tilde{n}_o} \frac{\partial \tilde{n}_o}{\partial T}, \quad (3.34)$$

$$C_{p,>} = C_{p,c}(T, p) + 3xn_x C_{v,v}(\tilde{\omega}, T) \left[1 + \frac{T}{\tilde{\omega}} \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial T} \right], \quad (3.35)$$

donde hemos introducido el calor específico configuracional

$$C_{p,c}(T, p) = T \left(\frac{\partial S_c}{\partial T} \right)_p. \quad (3.36)$$

De la misma forma, podemos calcular las propiedades termodinámicas para temperaturas inferiores a T_2 , es decir, cuando el estado configuracional ha quedado congelado. Se obtienen así las expresiones:

$$\begin{aligned}
S_{<}(T, p) &= S_c(T_2, p) + S_v(\tilde{\omega}_2, T), \\
V_{<}(T, p) &= [pC'(p) + C(p)](xn_x + \tilde{n}_{o,2}), \\
C_{p,<}(T, p) &= 3xn_x C_{V,v}(T, \tilde{\omega}_2), \\
\alpha_{<}(T, p) &= 0, \\
\kappa_{<}(T, p) &= -\frac{2C'(p) + pC''(p)}{C(p) + pC'(p)}.
\end{aligned}$$

En primer lugar, hay que señalar que ni la entropía ni el calor específico se anulan por debajo de T_2 , lo que difiere de los resultados obtenidos por G&D para su modelo. Incluso si la entropía configuracional del sistema fuese cero por debajo de T_2 (lo que ocurre si \mathcal{P}_o es igual a uno), hay una contribución de las componentes vibracionales que hace que la entropía sea distinta de cero. En lo que se refiere al calor específico, también por debajo de T_2 , se hace igual al vibracional, porque al quedar congelados los grados de libertad configuracionales, el calor específico configuracional es evidentemente nulo. Si la temperatura T_2 es suficientemente alta como para poder aplicar el límite clásico, el calor específico vibracional es constante, y, por tanto, también lo es el del sistema.

Otro aspecto a destacar de los resultados obtenidos se refiere a la forma del calor específico configuracional por encima de T_2 . En su expresión aparece una contribución configuracional, y luego otros dos sumandos: uno de ellos, $3xn_x C_{V,v}(\tilde{\omega}, T)$, es puramente vibracional, y es el que aparecería, por ejemplo, en un sólido cristalino. El otro sumando, $3xn_x C_{V,v}(\tilde{\omega}, T) \frac{T}{\tilde{\omega}} \frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial T}$, es un término que aparece como consecuencia de la dependencia de la frecuencia característica de vibración del sistema respecto al estado configuracional del mismo. Este término no aparecería nunca en un sólido cristalino, porque en él el estado configuracional no varía. Ello implica que hay que ser cuidadosos cuando se da un significado exclusivamente configuracional al calor específico de exceso del líquido subenfriado, que se obtiene restando al calor específico del líquido el calor específico del sólido cristalino. Al hacer ésto quitamos el primero de los términos descritos anteriormente, pero en ningún caso el término de acoplo, y, por tanto, este calor específico de exceso no puede utilizarse de manera genérica como medida de los estados configuracionales accesibles al sistema.

En lo que se refiere a la transición de fase, es evidente a partir de los resultados obtenidos que tanto el volumen como la entropía son funciones

continuas en $T = T_2$. No ocurre lo mismo para el calor específico, la compresibilidad isoterma y el coeficiente de dilatación, que presentan una discontinuidad en esa temperatura. Por tanto, tal y como ocurría en el modelo de G&D, el sistema presenta una transición de fase de segundo orden a la temperatura T_2 . El salto de los distintos coeficientes en la transición es:

$$\begin{aligned}\Delta C_p &= C_{p,>}(T_2) - C_{p,<}(T_2) \\ &= C_{p,c}(T_2) + 3xn_x C_{V,v}(\tilde{\omega}_2, T_2) \frac{T_2}{\tilde{\omega}_2} \left(\frac{\partial \tilde{\omega}}{\partial T} \right)_{T_2},\end{aligned}\quad (3.37)$$

$$\Delta \kappa = -\frac{1}{xn_x + \tilde{n}_{o,2}} \left(\frac{\partial \tilde{n}_o}{\partial p} \right)_{T=T_2},\quad (3.38)$$

$$\Delta \alpha = \frac{1}{xn_x + \tilde{n}_{o,2}} \left(\frac{\partial \tilde{n}_o}{\partial T} \right)_{T=T_2}.\quad (3.39)$$

Hay que destacar que el no considerar las vibraciones no cambiaría el carácter de la transición: los saltos de la compresibilidad y el coeficiente de dilatación serían los mismos, y el del calor específico vendría dado sólo por el primero de los sumandos de (3.37), no apareciendo lógicamente el término de acoplo entre las vibraciones y el estado configuracional.

Es frecuente entre los experimentales utilizar el salto del calor específico en la transición vítrea como una medida del calor específico configuracional del líquido subenfriado en las proximidades de la transición. De nuevo nuestros resultados indican que esta manera de proceder no es correcta, puesto que el salto del calor específico viene dado por dos contribuciones: la puramente configuracional y el término de acoplo.

En conclusión, hemos obtenido que un sistema cuya densidad configuracional de estados cumpla las condiciones aquí descritas, presentará a una cierta temperatura T_2 una transición de fase de segundo orden, en el sentido de Ehrenfest, a un estado en el que los parámetros configuracionales del sistema están congelados. Para identificar esta transición con la transición vítrea ideal, asociada a fenómenos tales como la divergencia del tiempo de relajación, es aún necesaria una teoría que nos permitiera relacionar las propiedades estáticas del sistema en las proximidades de T_2 con

sus propiedades dinámicas. Gibbs y DiMarzio [7] ya argumentaron que la disminución del número de estados configuracionales accesibles al sistema en las proximidades de T_2 debía traducirse en un aumento de la dificultad para modificar su estado configuracional y, por tanto, un rápido aumento del tiempo de relajación. Adam y Gibbs [17] utilizaron esta línea argumental para desarrollar una teoría de la relajación del sistema, que lleva a asociar la temperatura T_2 del modelo de G&D con la temperatura de la transición vítrea ideal.

3.6 La teoría de Adam y Gibbs

Adam y Gibbs [17] desarrollaron en el año 1965 una teoría general para explicar la dependencia respecto de la temperatura del tiempo de relajación de los líquidos subenfriados en las proximidades de la transición vítrea. Dicha teoría (que de ahora en adelante designaremos por A&G) se basa en el concepto de región de reordenamiento, definida como aquella región del fluido que puede experimentar un cambio configuracional independientemente de su entorno. El tamaño mínimo de esa región depende de la temperatura, y de acuerdo con la teoría de A&G es inversamente proporcional a la entropía configuracional del sistema. Más concretamente, si z^* es el tamaño mínimo o crítico de la región de reordenamiento a la temperatura T , ese tamaño se relaciona con la entropía configuracional del sistema mediante la relación:

$$z^* = \frac{N_A s_c^*}{S_c} \quad , \quad (3.40)$$

donde S_c es la entropía configuracional, N_A el número de Avogadro y s_c^* es la entropía mínima que debe tener una región del sistema para poder experimentar un reordenamiento (normalmente, se suele hacer la estimación $s_c^* \sim k_B \ln 2$).

La probabilidad media de que se produzca un reordenamiento en el sistema viene dada, en la teoría de A&G, por:

$$\langle W(T) \rangle = A \exp \left\{ -\frac{z^* \Delta \mu}{k_B T} \right\} \quad , \quad (3.41)$$

siendo A una constante independiente de la temperatura y $\Delta\mu$ la barrera que debe salvar la región de reordenamiento en una transición. Teniendo en cuenta que el tiempo medio de relajación es aproximadamente el inverso de la probabilidad de que se produzca una transición en el sistema, resulta finalmente:

$$\langle\tau(T)\rangle = \tau_0 \exp\left\{\frac{N_A s_c^* \Delta\mu}{k_B T S_c}\right\} = \tau_0 \exp\left\{\frac{C}{T S_c}\right\}. \quad (3.42)$$

Según A&G, $\Delta\mu$ depende muy débilmente de la temperatura, de forma que C puede considerarse constante en esta expresión. La idea central para obtenerla ha sido considerar que el tamaño de la región de reordenamiento es inversamente proporcional a la entropía configuracional del sistema. No podemos dejar de señalar, sin embargo, que para obtener esta dependencia del tamaño de la región de reordenamiento respecto de la temperatura, así como para obtener la dependencia de la probabilidad de transición respecto de z^* , hay que recurrir a razonamientos poco rigurosos desde el punto de vista de la Mecánica Estadística. Como indica Gupta [3], en el mejor de los casos dichos argumentos pueden ser considerados como semicuantitativos. Por tanto, es importante realizar una rigurosa comparación de las predicciones de la teoría de A&G con las medidas experimentales del tiempo de relajación para determinar si la expresión (3.42) es correcta.

Antes de pasar a presentar este análisis, hemos de indicar que, en base a la expresión (3.42), la transición de fase prevista por Gibbs y DiMarzio, en la que la entropía configuracional se anula a la temperatura T_2 , iría acompañada de una divergencia del tiempo de relajación. Ello lleva a identificar la transición de G&D con la transición vítrea ideal. Es muy importante, sin embargo, que para obtener la expresión (3.42) no es necesaria la existencia de una transición de fase a una temperatura T_2 . Las teorías de Adam y Gibbs y de Gibbs y DiMarzio hay que verlas de manera absolutamente diferenciada, aunque la primera es necesaria para poder identificar la transición de fase de la segunda con la transición vítrea ideal.

Pasemos a la verificación experimental de la teoría de A&G. Evidentemente, dado que la expresión (3.42) relaciona directamente el tiempo de relajación con la entropía configuracional del sistema, lo más directo sería representar para los distintos vidrios $\ln\langle\tau\rangle$ frente a $1/T S_c$, y comprobar si el

resultado de esta representación es una recta, tal y como prevee la teoría de A&G. Sin embargo, este método presenta la dificultad de cómo identificar la entropía configuracional de un sistema dado. Usualmente, se suele obtener a partir del calor específico de exceso, definido como la diferencia entre el del líquido subenfriado y el del sólido cristalino a la misma temperatura. Pero como hemos visto en este mismo capítulo, no está claro que ésta sea una buena medida de la contribución configuracional al calor específico. Además, no son muchos los ejemplos de esta verificación directa de la teoría de A&G que hemos encontrado en la bibliografía, y sus resultados son, además, contradictorios.

Araújo [23] obtuvo que la viscosidad del B_2O_3 ajustaba muy bien a la expresión prevista por A&G, obteniendo además que el $\Delta\mu$ resultante de la pendiente de la gráfica de $\ln(\tau)$ frente a $1/TS_c$ era del orden de la energía de enlace B—O de este material. Magill [24] realizó esta misma representación para un hidrocarburo aromático, el tri- α -naftilbenceno, encontrando que $\ln \eta$ frente a $1/TS$ puede ajustarse bastante bien por una línea recta, excepto en la región de altas temperaturas, en la que tampoco hay que esperar que funcione bien la teoría de A&G. Sin embargo, el valor de $\Delta\mu$ que se obtiene a partir de la pendiente es anormalmente grande, no pudiendo explicarse a partir de ninguno de los enlaces o energías de formación del material. Por último, Laughlin y Uhlmann [25] estudiaron el α -fenil-cresol, el salol y el ortoterfenil en un rango muy amplio de viscosidades, obteniendo que $\ln \eta$ frente a $1/TS_c$ se apartaba significativamente de una línea recta. Además, si se admite que $\Delta\mu$ depende de la temperatura, lo que explicaría la curvatura de la gráfica, los valores de $\Delta\mu$ que se obtienen son anormalmente grandes. Es de señalar que para estos materiales, sin embargo, la viscosidad puede ajustarse bastante bien a una expresión tipo VTF, observándose una tendencia al comportamiento tipo Arrhenius para las viscosidades más altas.

En la bibliografía aparece frecuentemente la expresión de A&G como equivalente a la VTF. Si admitimos [4] que el calor específico configuracional depende de la temperatura en la forma:

$$C_p = \frac{C}{T}, \quad (3.43)$$

es evidente que

$$S_c(T) - S_c(T_o) = \int_{T_o}^T dT \frac{\Delta C_p}{T} = C \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right), \quad (3.44)$$

siendo T_o la temperatura a la que la entropía configuracional se hace cero (por ejemplo, la T_2 de la teoría de G&D). Introduciendo esta última expresión en (3.42), resulta:

$$\tau(T) = \tau_o \exp \left\{ \frac{AT_o}{C(T - T_o)} \right\}, \quad (3.45)$$

que es la forma habitual de la VTF. Sin embargo, no hay ninguna razón a priori para suponer que esta forma del calor específico de exceso sea la correcta. De hecho, el trabajo de Laughlin y Uhlmann [25] constituye una prueba de que la VTF puede explicar muy bien el comportamiento de la viscosidad de materiales para los que la teoría de A&G claramente no funciona.

Angell, en una serie de artículos [4, 26, 27, 28], estudia la validez de la teoría de A&G a partir de la VTF. Para ello estudia un amplio grupo de materiales, que van desde el SiO_2 hasta el glicerol (en los extremos de líquidos fuertes y frágiles) en un rango de viscosidades muy grande, que va incluso de 10^{-2} a $10^{12} Pa$ para algunos de ellos, encontrando que ajusta muy bien a una VTF. Admitida la forma hiperbólica del calor específico, lo que no es más que una hipótesis para muchos de los materiales estudiados, Angell vincula la validez de la teoría de A&G a la identidad de la T_o de la VTF con la temperatura de Kauzmann obtenida a partir de medidas calorimétricas. Como él mismo señala, esto ocurre a menudo, pero no es en absoluto general, e incluso en los casos en que T_K y T_o son más próximas, nunca se da la igualdad, sino que el T_o de la VTF suele situarse un poco por debajo de T_K . El estudio más extenso a este respecto lo realizó Angell en un grupo de polialcoholes [28], y para ellos la diferencia entre los valores de T_o y T_K es:

Material	$T_o(K)$	$T_K(K)$
sorbitol	208	217
glicerol	137	135
etilén-glicol	113	115
metanol	72.5	64

Con todo ésto, la validez experimental de la teoría de A&G parece un poco confusa, especialmente a partir de los experimentos en que se mide directamente y no a partir de expresiones derivadas en base a hipótesis no rigurosamente establecidas. Es más, para modelos simplificados de vidrios como el de Ising facilitado [2, 29], el fluido reticular [30] o el de tiling [31], en los que se puede calcular analíticamente la entropía configuracional, la teoría de A&G sólo se verifica en uno de ellos, el de Ising 2-facilitado bidimensional. En cualquier caso, ésta es una teoría que goza de gran aceptación entre los experimentales, y una referencia obligada al estudiar el comportamiento de la viscosidad, o, equivalentemente, el tiempo de relajación de los líquidos subenfriados en las proximidades de la transición vítrea. E incluso, aunque la expresión (3.42) no fuese rigurosamente correcta, lo que sí parece ser cierto para muchos materiales es que la entropía es la variable termodinámica que controla la relajación del sistema en las proximidades de T_g .

Capítulo 4

Modelos reticulares de vidrios. Modelo de Ising facilitado

Los líquidos subenfriados presentan, como hemos visto en el Capítulo 2, una serie de propiedades dinámicas peculiares en las proximidades de la transición vítrea. Estas peculiaridades son universales, en el sentido de que materiales de muy distintas clases exhiben un mismo comportamiento cualitativamente semejante. Es importante entender por qué materiales tan distintos se comportan de manera análoga, lo que requiere un conocimiento profundo de los mecanismos responsables de la relajación de los líquidos subenfriados en las proximidades de la transición vítrea de laboratorio.

Una buena teoría de la relajación estructural en los vidrios debe ser capaz de explicar la mayoría, o mejor aún, todas, las propiedades características de los vidrios que vimos en el Capítulo 2. Dos teorías ampliamente utilizadas son la de volumen libre de Cohen y Grest [32, 33] y la entrópica de Adam y Gibbs [17]. Aunque totalmente distintas en su filosofía, ambas asocian el rápido crecimiento de los tiempos de relajación a la existencia de una singularidad termodinámica a una cierta temperatura, en base a aproximaciones no muy claramente establecidas. Estas teorías gozan de gran aceptación entre los experimentales, porque sus predicciones son claras y muchas de ellas relativamente fáciles de verificar en el laboratorio. Desde el punto de vista teórico, tienen el inconveniente de que no están basadas en modelos estadísticos precisos, con propiedades estáticas y dinámicas bien definidas, por lo que deben ser consideradas como aproximaciones fenomenológicas.

En los últimos años, se han propuesto un grupo de teorías [34, 35, 36,

37, 38] en las que el incremento de los tiempos de relajación se asocia a la aparición de una singularidad puramente dinámica, a una temperatura que debe ser inferior a la T_g obtenida en el laboratorio. En general, estas teorías se basan en las predicciones de la aproximación de acoplo entre modos (mode coupling) a partir de una descripción en término de ecuaciones hidrodinámicas no lineales. Sin embargo, algunos autores [39, 40] sostienen que dicha singularidad es un artificio de la aproximación, y que no está realmente presente en las ecuaciones exactas. Esta es una cuestión aún por resolver.

En principio, una teoría microscópica de los líquidos subenfriados puede construirse escogiendo el potencial de dos o tres cuerpos adecuado, definiendo el hamiltoniano y derivando a partir de él las ecuaciones de evolución de las partículas del sistema. Pero a las densidades de los líquidos, obtener resultados analíticos en base a este esquema es muy difícil [41, 42], por no decir imposible, con las técnicas actuales. En consecuencia, recientemente se han desarrollado modelos sencillos que, aunque presentan una visión muy abstracta y simplificada de los líquidos subenfriados, poseen la mayoría de sus propiedades. Estos modelos sencillos tienen la ventaja de que, en general, poseen propiedades estáticas y dinámicas bien definidas, y pueden resolverse analíticamente o mediante simulación de Monte Carlo. Por consiguiente, resultan de gran utilidad para comprobar las teorías fenomenológicas de los vidrios y, sobre todo, permiten determinar con bastante certeza cuáles pueden ser los mecanismos responsables de la relajación anómala de los vidrios, lo que a la larga conducirá a una mejor comprensión de las características del estado vítreo.

Un ingrediente común de estos modelos simplificados de los líquidos subenfriados [2] es que contienen restricciones dinámicas de corto alcance que conducen a un comportamiento muy cooperativo, lo que se traduce en una relajación muy lenta. La justificación física de las restricciones impuestas es que en los líquidos subenfriados existen, como consecuencia de su alta densidad, fuertes limitaciones en el movimiento de sus moléculas o átomos individuales. Podemos decir que cada molécula se encuentra atrapada en una "jaula", formada por sus vecinas, y para destruir dicha "jaula" serán necesarios procesos muy cooperativos en el sistema, ya que las moléculas vecinas están a su vez "enjauladas". La longitud característica de estos procesos cooperativos aumenta a medida que el fluido se vuelve más denso y, como consecuencia, la relajación se hace más lenta.

Además de este ingrediente fundamental, algunos autores son de la opinión de que es necesario introducir algún desorden intrínseco para que estos modelos reproduzcan fielmente el comportamiento de los líquidos subenfriados. Sin embargo, los modelos que nosotros describiremos no tienen ningún desorden intrínseco, y presentan, no obstante, la mayoría de las propiedades de relajación de los líquidos subenfriados. Ello nos lleva a afirmar, de acuerdo con otros autores [2], que el desorden intrínseco no juega ningún papel esencial en la dinámica de los vidrios estructurales.

En este Capítulo y los siguientes estudiaremos dos modelos que pueden inscribirse en la categoría de modelos sencillos de vidrios estructurales: el modelo de Ising facilitado y el fluido reticular con enlaces. Ambos modelos se caracterizan porque sus propiedades de equilibrio pueden calcularse exactamente, y sus propiedades dinámicas pueden obtenerse mediante simulación de Monte Carlo. Además, pueden utilizarse teorías aproximadas, como campo medio o la aproximación de clusters, para obtener algunas de las propiedades dinámicas de estos sistemas. Aparte de estas características comunes, ambos modelos son muy distintos. El de Ising facilitado introduce restricciones configuracionales a la evolución del sistema, mientras que en el fluido reticular las únicas barreras presentes son las energéticas. Además, en el caso del fluido reticular se puede definir la presión, lo que permite mayor riqueza en el análisis de la relajación.

No podemos dejar de citar dentro de este grupo de modelos el de tiling de Stillinger y Weber [31, 43, 44]. Aunque no lo examinaremos en profundidad, expondremos algunas de sus características en el apartado siguiente. El resto del Capítulo lo dedicaremos al estudio del modelo de Ising facilitado, mientras que el del fluido reticular con enlaces lo analizaremos en los Capítulos 5 y 6.

4.1 Modelos de tiling.

Los modelos de tiling fueron introducidos por Stillinger y Weber [31, 43, 44], y son modelos bidimensionales, en los que una red cuadrada se rellena con dominios o “ladrillos” (tiles) cuadrados, sin que haya saltos ni solapamientos entre los mismos. Son posibles cuadrados de todos los tamaños $n \times n$, con $n = 1, 2, \dots, L$, siendo $N = L^2$ el área total del sistema. Los distintos dominios pueden interpretarse como regiones del líquido subenfriado que con-

tienen grupos de átomos o moléculas cuyo número de coordinación está bien definido, mientras que las paredes de dominio corresponden a regiones en que el enlace entre partículas es más débil. Por tanto, cuantas más paredes de dominio haya, mayor será la energía del sistema. El hamiltoniano propuesto originalmente por Stillinger y Weber para describir la energía potencial de un modelo de este tipo es:

$$\mathcal{H} = 2\lambda \sum_{j \geq 1} j n_j, \quad (4.1)$$

donde n_j es el número de dominios $j \times j$, y λ la energía asociada a la unidad de longitud de la pared de dominio.

El hamiltoniano (4.1) es interesante porque conduce a una transición de fase de primer orden, que corresponde a que el sistema se vuelve inestable respecto a la expulsión de dominios desde el interior, pasando a estar compuesto por un único dominio de longitud L , y permaneciendo en este estado a temperaturas inferiores a la de transición.

Las propiedades dinámicas del sistema están gobernadas por una ecuación maestra con probabilidades de transición que cumplen balance detallado. Se han investigado mediante el método de Monte Carlo dos tipos de probabilidades de transición. La primera corresponde al modelo de mínima agregación, y en él un dominio cuadrado de tamaño $(pq) \times (pq)$ se fragmenta en q^2 dominios $p \times p$, si y sólo si p es el factor primo más pequeño de pq . También se permite el proceso de agregación inverso. El modelo presenta las propiedades características de los líquidos frágiles, pero los tiempos medios de relajación obtenidos no obedecen la ecuación de Adam y Gibbs. Para esta elección de las probabilidades de transición, la transición de fase de condensación descrita anteriormente corresponde a una transición vítrea ideal, es decir, por debajo de la temperatura de la transición el sistema no puede alcanzar el equilibrio, debido a que el tiempo de relajación se vuelve infinito.

La segunda elección de las reglas de transición que se ha estudiado corresponde a que un dominio $(p+1) \times (p+1)$ sólo puede fragmentarse en un cuadrado $p \times p$ y en $2p+1$ cuadrados de tamaño unidad, correspondientes a dos lados adyacentes al cuadrado. También se permite la agregación inversa. Este modelo presenta propiedades análogas al de mínima agregación, pero en general relaja más rápidamente. Tampoco con esta elección de las probabilidades de transición se cumple la teoría de Adam y Gibbs, y la simulación

indica que el sistema no puede alcanzar el equilibrio a temperaturas inferiores a la de condensación.

4.2 Modelo de Ising facilitado.

El modelo de Ising facilitado fue introducido por Fredrickson y Andersen [29, 45, 46, 47], y puede encuadrarse dentro del grupo más general de modelos dinámicos de spín, aunque en ningún caso debe confundirse con un spín-glass o vidrio de spín. Es un modelo en el que la probabilidad de salto de un spín, que puede tomar los valores $\sigma = \pm 1$, depende del estado de sus vecinos más próximos, lo que lleva a que la relajación del sistema sea muy cooperativa.

Las variables de spín del modelo de Ising facilitado pueden interpretarse, en relación a los fluidos reales, como dos posibles estados de la densidad local, compresibilidad o número medio de coordinación de una pequeña región del fluido. El estado de spín hacia arriba correspondería a una región del fluido con densidad menor que la media, y el de spín hacia abajo a una región con densidad mayor que la media. La configuración de spín hacia abajo tiene menor energía y, en consecuencia, a bajas temperaturas la proporción de spines hacia abajo aumenta. El hecho de que la probabilidad de transición de un spín dependa del estado de sus próximos vecinos puede interpretarse como que los cambios de estructura locales dependen de la estructura de las regiones vecinas, y sólo serán posibles si un cierto número de estas regiones están en el estado de menor densidad. Por tanto, a temperaturas bajas, cuando hay pocas regiones de baja densidad, la relajación del sistema se vuelve muy difícil.

El modelo de Ising facilitado está compuesto por un conjunto de N spines en una red de d dimensiones con condiciones de contorno periódicas. El hamiltoniano del sistema es el convencional de Ising sin interacciones entre spines y en presencia de un campo magnético h , que favorece el estado de spín hacia abajo,

$$\mathcal{H} = h \sum_i \sigma_i. \quad (4.2)$$

A partir de este hamiltoniano, es trivial obtener de forma exacta las propiedades de equilibrio del sistema. A nosotros nos interesarán en particular la entropía,

$$S(T) = k_B \ln [2 \cosh(\beta h)] - \frac{h}{T} \tanh(\beta h), \quad (4.3)$$

la fracción de spines hacia arriba,

$$c = \frac{1}{1 + e^{2\beta h}}, \quad (4.4)$$

y la imanación media por partícula,

$$\langle \sigma \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \sigma_i \rangle = 2c - 1 = -\tanh(\beta h). \quad (4.5)$$

Una vez que tenemos determinadas las propiedades de equilibrio del sistema, tenemos aún que definir su dinámica. Fredrickson y Andersen escogieron una dinámica tipo Glauber [48], lo que implica que en cada proceso sólo cambia un spín, pero con probabilidades de transición muy distintas de las de aquél. La dinámica, pues, está gobernada por la ecuación maestra

$$\frac{\partial p(\sigma, t)}{\partial t} = \sum_{i=1}^N [W(F_i\sigma \rightarrow \sigma)p(F_i\sigma, t) - W(\sigma \rightarrow F_i\sigma)p(\sigma, t)], \quad (4.6)$$

donde $p(\sigma, t)$ es la probabilidad de que el sistema se encuentre en la configuración $\sigma \equiv \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_i, \dots, \sigma_N\}$ en el instante t , y $W(\sigma \rightarrow F_i\sigma)$ es la probabilidad de transición desde el estado σ al $F_i\sigma$, definido como $F_i\sigma \equiv \{\sigma_1, \sigma_2, \dots, -\sigma_i, \dots, \sigma_N\}$. Estas probabilidades de transición se escogen de manera que se cumpla balance detallado, y además se impone la restricción de que un spín puede cambiar si, y sólo si, al menos n de sus vecinos más próximos están en el estado de spín hacia arriba. De esta forma queda definido el modelo de spín n -facilitado en d dimensiones. Se tiene que

cumplir la condición $n \leq d$ para que el proceso de Markov definido por la ecuación maestra (4.6) sea reducible.

La forma analítica de $W(\sigma \rightarrow F_i\sigma)$ consistente con los anteriores requerimientos es

$$W(\sigma \rightarrow F_i\sigma) = \omega_p(m_i)e^{k(\sigma_i-1)}, \quad (4.7)$$

donde hemos definido

$$k = \beta h, \quad (4.8)$$

y

$$\omega_p(m_i) = \nu m_i(m_i - 1) \dots (m_i - n + 1), \quad (4.9)$$

siendo ν una constante que fija la unidad de tiempo natural del sistema, y m_i el número de vecinos más próximos del spín i . Este número viene dado por

$$m_i = \frac{1}{2} \sum_{\langle j \rangle} (1 + \sigma_j), \quad (4.10)$$

donde $\langle j \rangle$ indica que sólo sumamos para los primeros vecinos del spín i .

Como se cumple balance detallado, si el proceso es reducible la solución estacionaria de la ecuación (4.6) es la distribución de equilibrio. Fredrickson y Andersen dieron un razonamiento plausible para mostrar que ésto realmente es así. Dichos autores también desarrollaron una teoría perturbativa [45, 46] para obtener la función de autocorrelación de un spín, definida como

$$\phi(t) = \frac{\langle \sigma(t)\sigma(0) \rangle - \langle \sigma \rangle^2}{1 - \langle \sigma \rangle^2}, \quad (4.11)$$

con $\sigma = \sum_i \sigma_i / N$.

Dada la forma del hamiltoniano del sistema, esta función de correlación es idéntica a la de autocorrelación de la energía, que, tal y como demostramos

en el Apéndice C, es igual a la función respuesta en energía del sistema a una perturbación de temperatura.

En su teoría, Fredrickson y Andersen obtienen un desarrollo diagramático para la transformada de Laplace de $\phi(t)$, desarrollo que no puede evaluarse exactamente, y que se sustituye por otro aproximado en el que se retienen sólo parte de los diagramas [49]. En el caso $n = 1$, que denominaremos de aquí en adelante 1SFM, el desarrollo diagramático lleva a un tiempo medio de relajación tipo Arrhenius:

$$\langle \tau \rangle \propto e^{2k}, \quad (4.12)$$

y a una función respuesta que decae exponencialmente para tiempos suficientemente grandes.

En el caso $n = 2$ (2SFM), y para una red cuadrada bidimensional, Fredrickson y Andersen encontraron que existe una temperatura crítica, T^* , por debajo de la cual $\phi(t)$ no decae a cero. Se produciría, pues, una transición vítrea ideal cuyo origen es exclusivamente dinámico, ya que no hay transición de fase termodinámica subyacente. Dicha transición tendría lugar para una fracción de spines hacia arriba $c^* = 0.1358$, que corresponde a una temperatura $k^* = 0.9253$. A temperaturas superiores a ésta, la teoría predice que la función de correlación decae a cero monótonamente, con un tiempo medio de relajación

$$\langle \tau \rangle \sim (c - c^*)^{-1.765}. \quad (4.13)$$

Cuando se mejora la aproximación incluyendo más diagramas, se encuentra que la temperatura de la transición vítrea ideal se desplaza hacia valores más pequeños. Fredrickson y Andersen sostenían que la temperatura de la transición debía permanecer finita incluso al considerar el desarrollo exacto.

Se ha utilizado también [50] la aproximación de medio efectivo (EMA) para estudiar los modelos de Ising facilitado con $n = 1$ y $n = 2$. Dicha aproximación consiste en sustituir el sistema real por otro de referencia (el medio efectivo), cuyos parámetros se escogen de manera que la aproximación sea óptima. Tanto para el 1SFM como para el 2SFM se obtiene que el sistema presenta una transición vítrea ideal a una cierta temperatura, en la

que el tiempo de relajación se vuelve infinito. Esa temperatura corresponde a $k^* = 0.502$ en el caso monodimensional y a $k^* = 0.336$ en el bidimensional.

Presentamos a continuación los resultados que se obtienen al estudiar mediante el método de Monte Carlo el 1SFM monodimensional y el 2SFM bidimensional, a fin de comparar con las predicciones de la teoría. Los datos del 2SFM corresponden a la simulación realizada por Fredrickson y Brawer [47], mientras que los del 1SFM han sido obtenidos por nosotros.

4.3 Simulación de Monte Carlo del 1SFM.

El 1SFM en una dimensión está formado por N spines en una cadena con condiciones periódicas de contorno. La probabilidad de transición entre dos configuraciones dadas es:

$$W(\sigma \rightarrow F_i\sigma) = \nu m_i e^{k(\sigma_i - 1)}, \quad (4.14)$$

siendo

$$m_i = \frac{1}{2} [(1 + \sigma_{i+1}) + (1 + \sigma_{i-1})]. \quad (4.15)$$

Nosotros hemos estudiado este sistema utilizando el algoritmo modificado del método de Monte Carlo [51] propuesto por Bortz, Kalos y Lebowitz [52], que detallamos en el Apéndice D. Dicha simulación ha tenido por objeto obtener la función de correlación (4.11) para distintos valores de la temperatura, lo que nos permitirá determinar si el sistema muestra un comportamiento dinámico análogo al de los líquidos subenfriados, y comparar con los resultados de la teoría diagramática de Fredrickson y Andersen [45, 46] y con la EMA [50].

El sistema que nosotros hemos utilizado ha sido un conjunto de 200 spines, comprobándose que los valores obtenidos de las propiedades estudiadas no muestran dependencia respecto del tamaño del sistema. Para ello, se ha duplicado el número de spines y se ha comprobado que las propiedades dinámicas del sistema no varían. Los programas se han corrido

en un CONVEX-220 y en una estación de trabajo VAXSTATION-3200 de Digital.

Para todas las temperaturas estudiadas, hemos partido de una configuración inicial con todos los spines hacia arriba. Dicha configuración corresponde al estado de equilibrio del sistema a la temperatura $k = -\infty$. A continuación, hemos enfriado el sistema hasta la temperatura de interés y lo hemos dejado evolucionar hasta que alcanza el estado de equilibrio. El partir de la configuración inicial correspondiente a $k = -\infty$ resulta conveniente a efectos de la simulación, puesto que es una configuración sencilla de introducir en el ordenador, y el sistema no muestra ninguna anomalía al pasar de temperaturas negativas a positivas. De hecho, enfriar el sistema desde el estado con todos los spines hacia arriba corresponde a hacerlo desde una temperatura muy alta en un líquido subenfriado real.

Una vez que el sistema está en equilibrio a la temperatura T , empezamos a medir la función de correlación (4.11). En todos los casos estudiados ($0.1 \leq k \leq 2.5$), la función de autocorrelación decae monótonamente a cero para tiempos suficientemente largos. Sin embargo, y en contra de lo previsto por el desarrollo diagramático de Fredrickson y Andersen, el decaimiento para tiempos largos no es exponencial, sino que puede ajustarse mediante una función tipo KWW:

$$\phi(t) = \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_w} \right)^\gamma \right\} , \quad (4.16)$$

con valores del parámetro γ en el rango $0.15 \leq \gamma \leq 0.5$, lo que indica que el comportamiento está muy lejos del puramente exponencial. En la Tabla 4.1 damos los valores de γ , τ_w y el tiempo medio de relajación, definido como

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty dt \phi(t) . \quad (4.17)$$

Es evidente a partir de la Tabla 4.1 que el exponente γ tiende a disminuir conforme bajamos la temperatura, lo que indica que el espectro de tiempos de relajación del sistema se vuelve más ancho [9]. Hemos de señalar, no obstante, que no todo el decaimiento de $\phi(t)$ puede ajustarse por la misma KWW, y los parámetros que se dan en la Tabla 4.1 corresponden a la KWW que ajusta el comportamiento de la función de correlación para tiempos largos,

k	γ	τ_w	$\langle \tau \rangle$
0.1	0.405	0.230	1.183
0.2	0.488	0.654	1.606
0.3	0.447	0.759	2.249
0.4	0.423	0.958	3.195
0.5	0.416	1.357	4.556
0.6	0.369	1.426	6.838
0.7	0.344	1.360	9.965
0.8	0.330	2.179	15.039
0.9	0.293	2.000	22.979
1.0	0.287	2.815	34.577
1.1	0.265	2.887	53.867
1.2	0.263	3.916	74.062
1.3	0.243	4.002	105.522
1.4	0.247	6.011	128.659
1.5	0.220	3.910	242.614
1.6	0.225	6.671	332.502
1.7	0.219	8.097	486.683
1.8	0.212	8.757	674.588
1.9	0.200	7.807	971.581
2.0	0.186	6.530	1564.085
2.5	0.143	2.662	13359.767

Tabla 4.1: Valores de los parámetros de la KWW de mejor ajuste en el ISFM y tiempo medio de relajación.

concretamente, para valores de $\phi(t)$ inferiores a 0.25. Este hecho de que no todo el decaimiento del sistema pueda ajustarse a la misma KWW es común en los líquidos subenfriados reales [1, 14], encontrándose en general que a las primeras etapas de la relajación le corresponden valores del parámetro γ mayores que a las finales.

En relación con la evaluación del tiempo medio de relajación, es importante señalar que distintos autores utilizan criterios distintos, que no son equivalentes. Una primera posibilidad es tomar como tiempo medio de relajación el que se obtiene utilizando la KWW de mejor ajuste para tiempos grandes, que normalmente se obtiene a partir del decaimiento de ϕ que corresponde a $\phi \leq 0.25$. Esta forma de evaluar $\langle \tau \rangle$ ha sido empleada, por ejemplo, en las Referencias [43, 44, 47]. Sin embargo, nosotros hemos preferido evaluar $\langle \tau \rangle$ integrando numéricamente los valores de $\phi(t)$ obtenidos de la simulación hasta $\phi \sim 0.25$, y, a partir de ahí (que corresponde, además, a la zona que ajusta a la KWW cuyos parámetros damos en la Tabla 4.1), integrar analíticamente la KWW. Evidentemente, ello conlleva hacer la hipótesis de que el decaimiento hasta el infinito podrá ajustarse por la misma KWW. Esto no puede comprobarse utilizando los datos de simulación, porque a partir de valores de $\phi \sim 10^{-3}$ no es posible obtener de forma precisa el comportamiento del sistema, debido al ruido introducido por las fluctuaciones. De hecho, estudios teóricos [9], indican que en sistemas con espectros anchos de tiempos de relajación puede darse una transición desde el comportamiento KWW a un comportamiento exponencial para tiempos muy largos. En cualquier caso, como esta hipótesis afectaría a una parte de la relajación en la que $\phi(t)$ ha decaído prácticamente a cero, es de esperar que los resultados no se vean modificados significativamente en caso de ocurrir esa transición a un comportamiento exponencial.

En la Figura 4.1 hemos representado el comportamiento del logaritmo de $\langle \tau \rangle$ obtenido en la simulación, así como los que se obtienen a partir de la EMA, la aproximación de sitios y la aproximación de pares (estas dos últimas las describiremos más adelante). Es evidente que la EMA va, incluso cualitativamente, muy mal, no observándose en ningún caso en la simulación la divergencia del tiempo de relajación que ella predice. Los valores obtenidos con la simulación ajustan bastante bien a una recta, lo que indica un comportamiento tipo Arrhenius del tiempo de relajación,

$$\langle \tau \rangle = \tau_1 e^{kE_A} , \quad (4.18)$$

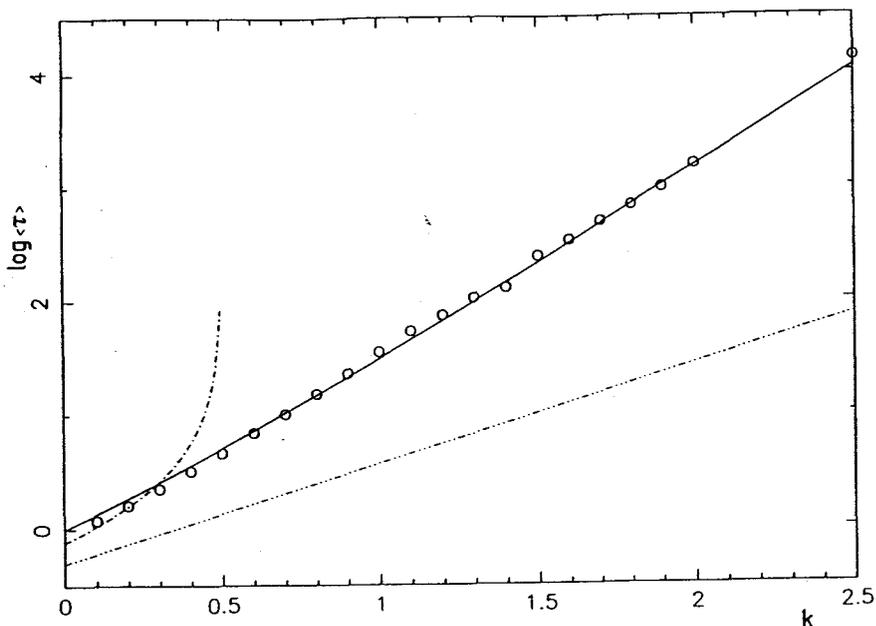


Figura 4.1: Logaritmo del tiempo medio de relajación del 1SFM. Los puntos son los valores obtenidos con la simulación, la línea continua es el resultado de la aproximación de pares, y las líneas discontinuas corresponden a la EMA y a la aproximación de sitios.

con unos valores de los parámetros $\tau_1 = 0.731$, $E_A = 3.811$. Es decir, la energía de activación observada en la simulación del sistema es $3.811h$, casi el doble del valor $2h$ obtenido por Fredrickson y Andersen con su desarrollo diagramático [45, 46]. En consecuencia, aunque la teoría diagramática predice el comportamiento Arrhenius del tiempo medio de relajación, no proporciona de manera satisfactoria la energía de activación.

En vista del pobre acuerdo de la EMA y del desarrollo diagramático de Fredrickson y Andersen para describir el 1SFM monodimensional, vamos a utilizar una aproximación de tipo campo medio dinámico, que ha sido utilizada por otros autores [54] para describir transiciones de fase de no equilibrio.

4.4 Aproximación de clusters para el 1SFM.

La aproximación de clusters es una aproximación de tipo campo medio en la que se trata exactamente la dinámica de un grupo (cluster) de partículas, promediando sobre los demás. De esta forma, se conservan en el sistema las

correlaciones de corto alcance, despreciando las de largo. Cuanto mayor sea el tamaño del cluster considerado, más exactamente estaremos tratando el problema, pero también habrá un mayor número de variables y ecuaciones involucradas. En el límite de que el tamaño del cluster fuese igual al del sistema, estaríamos resolviendo el problema exactamente.

Nosotros utilizaremos la aproximación de cluster a nivel de sitios (clusters de una partícula) y de pares (clusters de dos partículas), con las esperanzas de que las correlaciones de largo alcance no jueguen un papel determinante en la dinámica del ISFM.

4.4.1 Aproximación de sitios.

En la aproximación de sitios la dinámica del sistema se describe en términos de la concentración de spines hacia arriba, x_1 , y hacia abajo, x_2 . Se cumple que

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (4.19)$$

ya que el número de spines del sistema es constante. La evolución del sistema está gobernada por los siguientes procesos:

1. Cambio de un spín hacia arriba cuyos próximos vecinos son dos spines hacia arriba.
2. Cambio de un spín hacia arriba cuyos próximos vecinos son un spín hacia arriba y un spín hacia abajo.
3. Cambio de un spín hacia abajo cuyos próximos vecinos están hacia arriba.
4. Cambio de un spín hacia abajo cuyos próximos vecinos son un spín hacia arriba y un spín hacia abajo.

Estos son los únicos procesos que cambian las concentraciones x_1 y x_2 , ya que un spín que esté entre dos spines hacia abajo no puede cambiar su estado, por definición del modelo. Consideremos, por ejemplo, los procesos de la clase (1). El número medio de clusters de tres spines que estén los tres hacia arriba es $N_1 x_1^2$, donde N_1 es el número total de spines hacia arriba.

Proceso	Velocidad	Número	ΔN_1
$\uparrow\uparrow\uparrow \rightarrow \uparrow\downarrow\uparrow$	2ν	$N_1 x_1^2$	-1
$\uparrow\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\downarrow\downarrow$	ν	$N_1 x_1(1 - x_1)$	-1
$\downarrow\uparrow\uparrow \rightarrow \downarrow\downarrow\uparrow$	ν	$N_1 x_1(1 - x_1)$	-1
$\uparrow\downarrow\uparrow \rightarrow \uparrow\uparrow\uparrow$	$2\nu e^{-2k}$	$N_2 x_1^2$	+1
$\uparrow\downarrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow\downarrow$	νe^{-2k}	$N_2 x_1(1 - x_1)$	+1
$\downarrow\downarrow\uparrow \rightarrow \downarrow\uparrow\uparrow$	νe^{-2k}	$N_2 x_1(1 - x_1)$	+1

Tabla 4.2: *Procesos que gobiernan la evolución del ISFM en la aproximación de sitios.*

Para cada uno de ellos, la velocidad del proceso consistente en que cambie el estado del espín central es 2ν . Como consecuencia de este proceso, N_1 disminuye en una unidad. Por tanto, este proceso contribuye a la evolución de N_1 con un término de la forma

$$-2\nu N_1 x_1^2 .$$

De manera similar podemos analizar cada uno de los procesos descritos. En la Tabla 4.2 damos la relación de los procesos que contribuyen a la evolución del sistema en la aproximación de sitios, su número y velocidad de transición.

La ecuación de evolución de N_1 en esta aproximación es:

$$\begin{aligned}
\frac{dN_1}{dt} &= -2\nu N_1 x_1^2 - 2\nu N_1 x_1(1 - x_1) \\
&\quad + 2\nu e^{-2k} N_2 x_1^2 + 2\nu e^{-2k} N_2 x_1(1 - x_1) \\
&= -2\nu N_1 x_1 + 2\nu x_1 N_2 e^{-2k} ,
\end{aligned} \tag{4.20}$$

o, dividiendo por el número de spines,

$$\frac{dx_1}{dt} = -2\nu x_1^2 + 2\nu x_1(1 - x_1)e^{-2k} . \tag{4.21}$$

La solución estacionaria de esta ecuación viene dada por

$$-2\nu x_{1,s}^2 + 2\nu x_{1,s}(1 - x_{1,s})e^{-2k} = 0 , \quad (4.22)$$

cuyas soluciones son:

$$\begin{aligned} x_{1,s}^{(1)} &= 0 , \\ x_{1,s}^{(2)} &= \frac{e^{-k}}{e^{-k} + e^k} . \end{aligned} \quad (4.23)$$

La solución $x_{1,s}^{(1)}$ corresponde a que todos los spines del sistema estén hacia abajo. En ese caso, y por la propia definición del ISFM, el sistema no puede cambiar su configuración. La otra solución, $x_{1,s}^{(2)}$, coincide con la concentración de equilibrio.

Para estudiar la evolución del sistema, tenemos que resolver la ecuación (4.21). Nosotros estamos interesados en estudiar la respuesta de $\langle \sigma(t) \rangle$ a una perturbación homogénea en temperatura, a fin de comparar con la función de correlación obtenida en la simulación. Teniendo en cuenta que

$$x_1 = \frac{1 + \langle \sigma \rangle}{2} , \quad (4.24)$$

escribimos a partir de (4.21) la siguiente ecuación de evolución para $\langle \sigma(t) \rangle$:

$$\frac{\partial \langle \sigma(t) \rangle}{\partial t} = -2\nu e^{-2k} \cosh k (1 + \langle \sigma \rangle) [\langle \sigma \rangle + \tanh k] . \quad (4.25)$$

Para obtener la respuesta lineal, linealizamos la ecuación (4.25) en torno al equilibrio. Para ello, hacemos

$$\langle \sigma(t) \rangle = \langle \sigma \rangle_{eq} + u(t) , \quad (4.26)$$

lo introducimos en la ecuación, y nos quedamos con los términos lineales en $u(t)$. De esta manera resulta

$$\frac{\partial u(t)}{\partial t} = -2\nu e^{-k} \cosh k(1 + \langle \sigma \rangle_{eq})u(t), \quad (4.27)$$

cuya solución es

$$u(t) = u(0)e^{-\lambda(k)t}, \quad (4.28)$$

con $\lambda(k) = 2\nu e^{-2k}$. Consecuentemente, la función respuesta viene dada por

$$\phi(t) = \frac{\langle \sigma(t) \rangle - \langle \sigma \rangle_{eq}}{\langle \sigma(0) \rangle - \langle \sigma \rangle_{eq}} = \frac{u(t)}{u(0)} = e^{-\lambda(k)t}. \quad (4.29)$$

La aproximación de sitios lleva a que $\phi(t)$ tiene un decaimiento exponencial, con un tiempo característico:

$$\tau = \frac{1}{\lambda(k)} = \frac{e^{2k}}{2\nu}, \quad (4.30)$$

que coincide con el obtenido por Fredrickson y Andersen para el 1SFM. Como ya vimos, el tiempo medio de relajación que se obtiene mediante el método de Monte Carlo crece más rápidamente de lo previsto por esta aproximación.

Queremos señalar, por último, que la aproximación de sitios coincide con la aproximación de campo medio que se obtendría sustituyendo en las ecuaciones de evolución $\omega_p(m_i)$ por $\langle \omega_p(m_i) \rangle$.

4.4.2 Aproximación de pares.

En este nivel de la aproximación de clusters, la dinámica del sistema se describe en función de las concentraciones de pares de partículas. Definimos:

- x_{11} : concentración de pares con los dos spines hacia arriba.

- x_{12} : concentración de pares con un spín hacia arriba y el otro hacia abajo.
- x_{22} : concentración de pares con los dos spines hacia abajo.

En la definición de x_{12} no se impone ningún orden determinado. Es decir, un par $\uparrow \downarrow$ contribuye lo mismo a esta concentración que uno $\downarrow \uparrow$. Sea N_{ij} el número de parejas de spines, uno en el estado i y el otro en el estado j ($i, j = 1, 2$). Entonces,

$$x_{i,j} = \frac{N_{ij}}{N}, \quad (4.31)$$

siendo N el número total de parejas, que en el caso monodimensional con condiciones periódicas de contorno coincide con el número de spines. Se cumplen las relaciones:

$$x_{11} + x_{12} + x_{22} = 1, \quad (4.32)$$

y

$$N_i = N_{ii} + \frac{N_{12}}{2}, \quad (i = 1, 2). \quad (4.33)$$

Supongamos que en un sitio i el valor del spín es σ_i . La probabilidad condicional de que uno dado de sus vecinos más próximos esté en ese mismo estado es:

$$p(\sigma_{i+1} = \sigma_i | \sigma_i) = \frac{N_{ii}}{N_{ii} + \frac{N_{12}}{2}} = \frac{x_{ii}}{x_i}, \quad (4.34)$$

mientras que la probabilidad de que esté en el estado $-\sigma_i$ es:

$$p(\sigma_{i+1} = -\sigma_i | \sigma_i) = \frac{\frac{N_{12}}{2}}{N_{ii} + \frac{N_{12}}{2}} = \frac{x_{12}}{2x_i}. \quad (4.35)$$

Es importante notar que estas probabilidades condicionales se refieren a la probabilidad de que uno dado de los próximos vecinos del spín σ_i esté en

un estado determinado, no a que lo esté uno cualquiera de ellos. Además, las ecuaciones (4.34) y (4.35) son exactas, no implican ninguna aproximación.

Para describir la evolución del sistema en la aproximación de pares, tenemos de nuevo que considerar los cuatro procesos que indicamos en la aproximación de sitios. La velocidad de dichos procesos sigue siendo la misma que dimos en la Tabla 4.2. Lo que cambia al considerar la aproximación de clusters a este nivel es el número de dichos procesos, puesto que allí despreciábamos las correlaciones entre próximos vecinos. En la aproximación de pares estas correlaciones sí son tenidas en cuenta, pero se desprecian las correlaciones sobre distancias que involucren a más de dos spines. Así, el número medio de grupos de tres spines hacia arriba es, en este caso,

$$N_{11} \frac{x_{11}}{x_1}.$$

El que cambie el spín central del grupo disminuye N_{11} en dos unidades, y aumenta en dos N_{12} . De esta forma, podemos construir la Tabla 4.3, con los sucesos que gobiernan la dinámica del sistema y sus probabilidades. A partir de ella, las ecuaciones de evolución de las concentraciones de pares son evidentes:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\nu} \frac{dx_{11}}{dt} &= -\frac{4x_{11}^2 + x_{11}x_{12}}{x_1} + e^{-2k} \frac{x_{12}^2 + x_{12}x_{22}}{x_2}, \\ \frac{1}{\nu} \frac{dx_{12}}{dt} &= 4\frac{x_{11}^2}{x_1} - e^{-2k} \frac{x_{12}^2}{x_2}, \\ \frac{1}{\nu} \frac{dx_{22}}{dt} &= \frac{x_{11}x_{12}}{x_1} - e^{-2k} \frac{x_{12}x_{22}}{x_2}. \end{aligned} \quad (4.36)$$

Sólo dos de estas tres ecuaciones son independientes, ya que se cumple la ley de conservación:

$$\frac{d}{dt}(x_{11} + x_{12} + x_{22}) = 0. \quad (4.37)$$

Proceso	Velocidad	Número	ΔN_{11}	ΔN_{12}	ΔN_{22}
$\uparrow\uparrow\uparrow \rightarrow \uparrow\downarrow\uparrow$	2ν	$N_{11} \frac{x_{11}}{x_1}$	-2	+2	0
$\uparrow\uparrow\downarrow \rightarrow \uparrow\downarrow\downarrow$	ν	$N_{11} \frac{x_{12}}{2x_1}$	-1	0	+1
$\downarrow\uparrow\uparrow \rightarrow \downarrow\downarrow\uparrow$	ν	$N_{11} \frac{x_{12}}{2x_1}$	-1	0	+1
$\uparrow\downarrow\uparrow \rightarrow \uparrow\uparrow\uparrow$	$2\nu e^{-2k}$	$\frac{N_{12}}{2} \frac{x_{12}}{2x_2}$	+2	-2	0
$\uparrow\downarrow\downarrow \rightarrow \uparrow\uparrow\downarrow$	νe^{-2k}	$\frac{N_{12}}{2} \frac{x_{22}}{2x_2}$	+1	0	-1
$\downarrow\downarrow\uparrow \rightarrow \downarrow\uparrow\uparrow$	νe^{-2k}	$\frac{N_{12}}{2} \frac{x_{22}}{2x_2}$	+1	0	-1

Tabla 4.3: Número y velocidad de los procesos que tienen lugar en el 1SFM en la aproximación de pares.

Puede comprobarse fácilmente que la solución estacionaria de las ecuaciones (4.36) coincide con la solución de equilibrio,

$$\begin{aligned}x_{11}^s &= \frac{e^{-2k}}{(e^k + e^{-k})^2}, \\x_{12}^s &= \frac{2}{(e^k + e^{-k})^2}, \\x_{22}^s &= \frac{e^{2k}}{(e^k + e^{-k})^2}.\end{aligned}\tag{4.38}$$

A partir de las ecuaciones (4.36) se obtiene:

$$\frac{1}{\nu} \frac{dx_1}{dt} = -2x_{11} + e^{-2k} x_{12},\tag{4.39}$$

que coincide con la ecuación (4.21) obtenida en la aproximación de sitios si se sustituye x_{11} por x_1^2 , y x_{12} por $x_1 x_2$, es decir, si se desprecian las correlaciones entre dos partículas próximas vecinas.

Para estudiar la respuesta lineal del sistema a una perturbación homogénea de temperatura en la aproximación de pares, tenemos que linealizar las ecuaciones (4.36) en torno al equilibrio. Para ello, hacemos

$$\begin{aligned}x_{11}(t) &= x_{11}^s + y_{11}(t) \\x_{12}(t) &= x_{12}^s + y_{12}(t) \\x_{22}(t) &= x_{22}^s + y_{22}(t)\end{aligned}\tag{4.40}$$

Como sólo dos de las ecuaciones (4.36) son independientes, nos quedamos con las ecuaciones para $x_{11}(t)$ y $x_{12}(t)$, expresando $x_{22}(t)$ en función de ellas a partir de (4.32). Introduciendo (4.40) en las ecuaciones de evolución de $x_{11}(t)$ y $x_{12}(t)$, y quedándonos con los términos lineales en $y_{ij}(t)$ resulta

$$\begin{aligned}\frac{1}{\nu} \frac{dy_{11}}{dt} &= -2 \frac{e^k + 3e^{-k} - e^{-3k}}{e^k + e^{-k}} y_{11} + \frac{e^{-k} + 4e^{-3k}}{e^k + e^{-k}} y_{12}, \\ \frac{1}{\nu} \frac{dy_{12}}{dt} &= 4 \frac{2e^{-k} - e^{-3k}}{e^k + e^{-k}} y_{11} - 6 \frac{e^{-3k}}{e^k + e^{-k}} y_{12}.\end{aligned}\tag{4.41}$$

Para obtener la solución de la ecuación diferencial necesitamos resolver el problema de autovalores y autovectores de la matriz de los coeficientes. Los autovalores son:

$$\lambda_{1,2} = -\frac{\gamma + 2}{\gamma} \pm \frac{\sqrt{4\gamma + \gamma^2}}{\gamma}, \quad (4.42)$$

donde $\gamma = e^{2k}$. Por su parte, los autovectores tienen la forma

$$u_{1,2} = c_{1,2} \begin{pmatrix} -(\gamma - 1)(\gamma + 4) \pm (\gamma + 1)\sqrt{4\gamma + \gamma^2} \\ -4 + 8\gamma \end{pmatrix}, \quad (4.43)$$

donde las constantes c_1 y c_2 son arbitrarias. En consecuencia, la solución general de las ecuaciones (4.41) es:

$$\begin{aligned} y_{11}(t) &= c_1[-(\gamma - 1)(\gamma + 4) + (\gamma + 1)\sqrt{4\gamma + \gamma^2}]e^{\nu\lambda_1 t} \\ &\quad + c_2[-(\gamma - 1)(\gamma + 4) - (\gamma + 1)\sqrt{4\gamma + \gamma^2}]e^{\nu\lambda_2 t}, \\ y_{12}(t) &= c_1(-4 + 8\gamma)e^{\nu\lambda_1 t} + c_2(-4 + 8\gamma)e^{\nu\lambda_2 t}. \end{aligned} \quad (4.44)$$

Las constantes c_1 y c_2 se determinan a partir de las condiciones iniciales. En este caso, éstas son las concentraciones de equilibrio a una temperatura ligeramente distinta. Para obtenerlas, sustituimos en las expresiones de equilibrio γ por $\gamma + \epsilon$, y nos quedamos sólo con los términos lineales en ϵ :

$$\begin{aligned} x_{11}(0) &= \frac{1}{(1 + \gamma + \epsilon)^2} = \frac{1}{(1 + \gamma)^2} - \frac{2\epsilon}{(1 + \gamma)^3}, \\ x_{12}(0) &= \frac{2(\gamma + \epsilon)}{(1 + \gamma + \epsilon)^2} = \frac{2}{(1 + \gamma)^2} + \left[\frac{2}{(1 + \gamma)^2} - \frac{4\gamma}{(1 + \gamma)^3} \right] \epsilon, \end{aligned} \quad (4.45)$$

y, a partir de aquí,

$$\begin{aligned}
y_{11}(0) &= -\frac{2\epsilon}{(1+\gamma)^3}, \\
y_{12}(0) &= \frac{2(1-\gamma)\epsilon}{(1+\gamma)^3}.
\end{aligned}
\tag{4.46}$$

Una vez que tenemos las condiciones iniciales, determinamos c_1 y c_2 , y podemos escribir las expresiones de $y_{11}(t)$, $y_{12}(t)$,

$$y_{11}(t) = -\frac{\epsilon}{(1+\gamma)^3} [e^{\nu\lambda_1 t} + e^{\nu\lambda_2 t}], \tag{4.47}$$

$$\begin{aligned}
y_{12}(t) &= -\frac{\epsilon}{(1+\gamma)^3 \sqrt{4\gamma + \gamma^2}} \left\{ \left[\gamma(1+\gamma) + (\gamma-1)\sqrt{4\gamma + \gamma^2} \right] e^{\nu\lambda_1 t} \right. \\
&\quad \left. + \left[\gamma(1+\gamma) + (\gamma-1)\sqrt{4\gamma + \gamma^2} \right] e^{\nu\lambda_2 t} \right\}.
\end{aligned}
\tag{4.48}$$

Si definimos

$$x_1(t) = x_{1,s} + y_1(t), \tag{4.49}$$

tenemos que

$$y_1(t) = y_{11}(t) + \frac{1}{2}y_{12}(t), \tag{4.50}$$

y la función respuesta del valor medio del spín del sistema puede escribirse como:

$$\phi(t) = \frac{x_1(t) - x_{1,s}}{x_1(0) - x_{1,s}} = \frac{y_1(t)}{y_1(0)}. \tag{4.51}$$

Sustituyendo (4.47) y (4.48) en (4.51) resulta:

$$\begin{aligned}
\phi(t) &= \frac{1}{\gamma+1} \left\{ \left[1 + \frac{\gamma(1+\gamma) + (\gamma-1)\sqrt{4\gamma + \gamma^2}}{2\sqrt{4\gamma + \gamma^2}} \right] e^{\nu\lambda_1 t} \right. \\
&\quad \left. + \left[1 - \frac{\gamma(1+\gamma) + (\gamma-1)\sqrt{4\gamma + \gamma^2}}{2\sqrt{4\gamma + \gamma^2}} \right] e^{\nu\lambda_2 t} \right\}.
\end{aligned}
\tag{4.52}$$

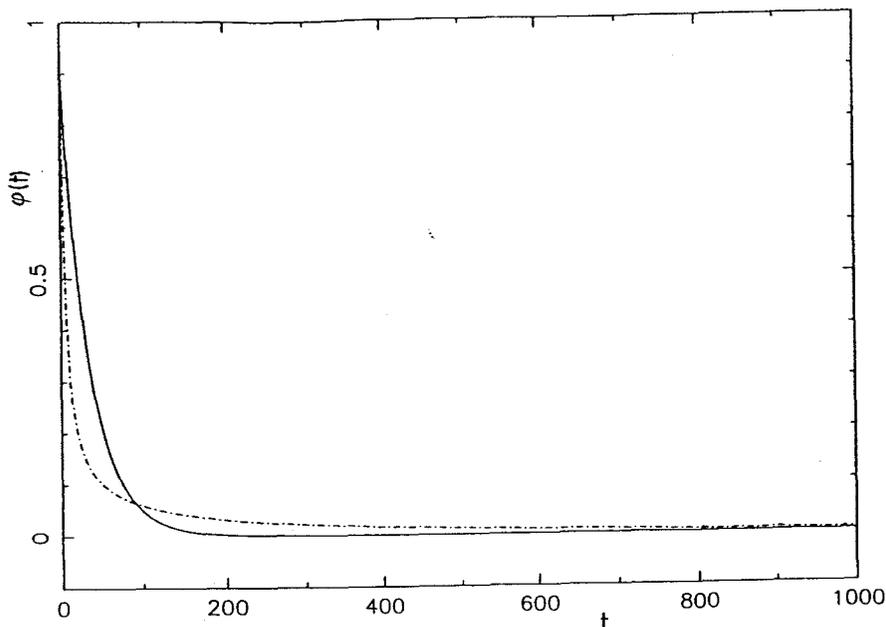


Figura 4.2: Comparación de las funciones respuesta del ISFM obtenidas con la simulación (línea discontinua) y con la aproximación de pares (línea continua).

A diferencia del resultado obtenido por Fredrickson y Andersen, ahora el decaimiento de $\phi(t)$ no es puramente exponencial, sino que viene dado por la superposición de dos exponenciales. El tiempo medio de relajación es:

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} dt \phi(t) = \frac{\nu}{2} \gamma(\gamma + 1), \quad (4.53)$$

que se diferencia del obtenido con la aproximación de sitios en el factor $(\gamma+1)$. En la Figura 4.2 hemos representado la función respuesta obtenida con la simulación de Monte Carlo (línea discontinua), y con la aproximación de pares (línea continua) para $k = 1.5$. El acuerdo no es muy bueno, y ambas funciones no se superponen. Ello se debe a que una superposición de dos exponenciales no puede describir el espectro ancho de tiempos de relajación que caracteriza la función respuesta del ISFM para tiempos largos.

Sin embargo, aunque el detalle del decaimiento no lo reproduce de forma adecuada, pudiera ocurrir que la aproximación de pares sí describiera correctamente el comportamiento de propiedades de carácter más global, como el tiempo medio de relajación. En la Figura 4.1 comparamos $\langle \tau \rangle$ obtenido

mediante la simulación (círculos) y con la aproximación de pares (línea continua). El acuerdo es muy bueno en todo el rango de temperaturas estudiado. Ello supone que la dinámica del 1SFM viene dominada por las correlaciones de corto alcance, que involucran sólo a pares de partículas, pudiendo despreciarse, en lo que se refiere al comportamiento de propiedades promedio, correlaciones de orden superior. No es de extrañar, en consecuencia, que en el 1SFM la teoría de Adam y Gibbs no funcione, puesto que no hay una longitud dinámica característica que aumente conforme disminuimos la temperatura.

Por último, queremos señalar que la función respuesta en la aproximación de pares coincide con la que se obtiene utilizando la aproximación gaussiana [53], en que la jerarquía de ecuaciones para los cumulantes se cierra despreciando los cumulantes de tercer y mayor orden.

4.5 Simulación de Monte Carlo del 2SFM.

El 2SFM bidimensional consiste en una red cuadrada de N spines con condiciones periódicas de contorno. La probabilidad de transición entre dos configuraciones dadas es, en este caso,

$$W(\sigma \rightarrow F_i\sigma) = \nu m_i(m_i - 1)e^{k(\sigma_i - 1)}. \quad (4.54)$$

Es decir, un spín sólo puede cambiar su estado si dos o más de sus vecinos más próximos están en el estado de spín hacia arriba. En este caso, por la simetría de la red, el número de vecinos más próximos de un spín dado es cuatro.

La simulación de este sistema fue llevada a cabo por Fredrickson y Brawer, y presentada en las Referencias [47, 29]. Ellos evaluaron la función de correlación $\phi(t)$, definida según (4.11), encontrando que para el intervalo de temperaturas $0.2 \leq k \leq 1.2$ decae a cero monótonamente. El sistema no manifiesta, por tanto, ninguna transición de fase dinámica, en contra de lo previsto por el desarrollo diagramático de Fredrickson y Brawer o por la EMA.

La función de correlación $\phi(t)$ puede ajustarse por una función tipo KWW:

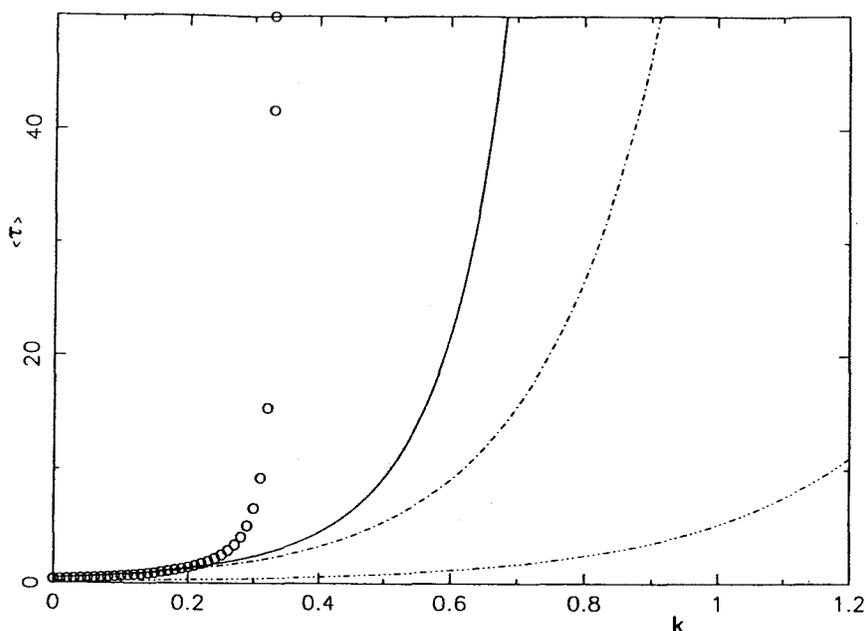


Figura 4.3: *Tiempo medio de relajación del 2SFM frente a la temperatura. La línea continua es el resultado de la simulación, los puntos los obtenidos con la EMA, la línea “-...-...” el resultado de la aproximación de sitios, y “- - - -” el resultado de la aproximación de pares.*

$$\phi(t) = \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_w} \right)^\gamma \right\}, \quad (4.55)$$

con un parámetro γ que disminuye al disminuir la temperatura, y que se encuentra en el rango $0.25 \leq \gamma \leq 0.5$ para las temperaturas estudiadas. Por tanto, el espectro de tiempos de relajación del sistema se va ensanchando al disminuir la temperatura.

El tiempo medio de relajación se obtiene integrando el área bajo $\phi(t)$, al igual que hacíamos en el caso monodimensional. Los resultados de la simulación y las distintas aproximaciones están representados en la Figura 4.3. El tiempo medio de relajación obtenido en la simulación muestra una clara desviación respecto del comportamiento Arrhenius, tal y como se observa en la Figura 4.4, en la que hemos representado el logaritmo de $\langle \tau \rangle$ frente a k , siendo la línea continua el resultado de la simulación de Monte Carlo. Si definimos la energía de activación

$$E_A = \frac{\partial \ln \langle \tau \rangle}{\partial \beta}, \quad (4.56)$$

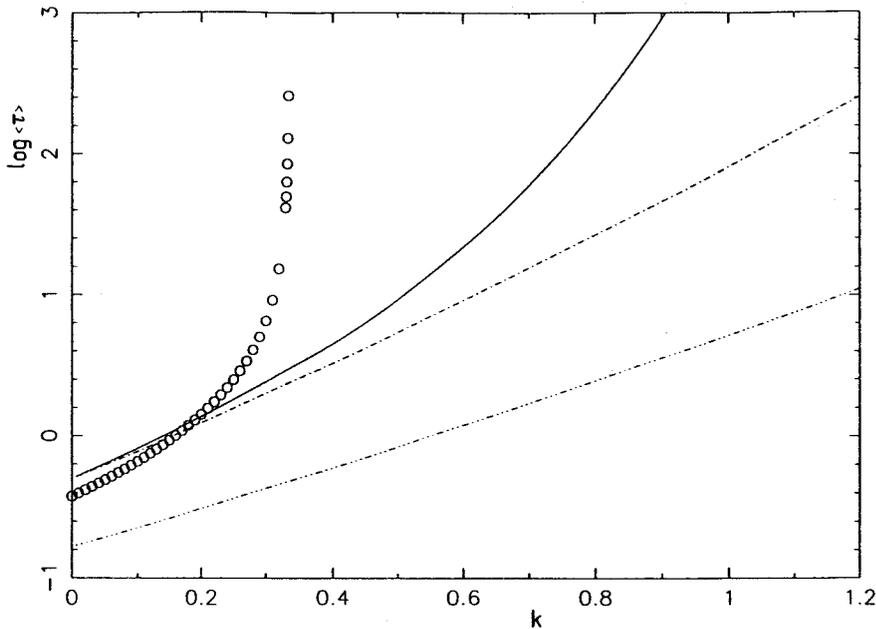


Figura 4.4: *Logaritmo del tiempo medio de relajación en función de la temperatura. La interpretación de las distintas representaciones es la misma que la de la Figura 4.3.*

resulta que esta energía aumenta conforme disminuimos la temperatura, lo que indica que al sistema le cuesta cada vez más trabajo relajar.

Fredrickson y Brawer intentaron ajustar el tiempo medio que se obtiene de la simulación a expresiones tipo VTF y Adam y Gibbs. Al intentar ajustar a una VTF, encontraron que los parámetros de la misma dependían muy fuertemente del intervalo de temperatura considerado. En particular, el parámetro T_0 disminuía conforme menores eran las temperaturas que se utilizaban para su ajuste. Ello parece indicar que hay una tendencia al comportamiento Arrhenius al disminuir la temperatura, lo que supondría que el 2SFM no tiene ninguna singularidad dinámica.

En contraste con el ajuste a una VTF, la expresión de Adam y Gibbs sí que reproduce muy bien el comportamiento del tiempo medio de relajación en el intervalo de temperaturas investigado. Concretamente, la expresión

$$\langle \tau \rangle = 0.5 \exp \left\{ \frac{3.4}{k_B T S} \right\}, \quad (4.57)$$

siendo S la entropía del sistema, ajusta muy bien con los datos experimentales. Este resultado es interesante en relación con lo que vimos en el

Capítulo 3: el 2SFM es un ejemplo de sistema en el que la VTF no ajusta el comportamiento del tiempo medio de relajación, mientras que la expresión de Adam y Gibbs sí funciona. En consecuencia, la tan utilizada equivalencia de ambas expresiones no es algo tan inmediato como parecen sugerir algunos autores.

El 2SFM ha sido estudiado también mediante simulación de Monte Carlo por Butler y Harrowell [55, 56]. Ellos utilizaron una imagen difusiva del sistema, llegando a la conclusión de que las características de la relajación del 2SFM pueden explicarse en términos de la difusión de lo que ellos llaman “sitios activos”, que son sitios que son capaces de propagar su influencia y facilitar la relajación de las regiones próximas a ellos. Dado que la concentración de sitios activos disminuye al disminuir la temperatura, al sistema cada vez le es más difícil relajarse, y, por otro lado, desde su punto de vista, es difícil que aproximaciones tipo campo medio sean capaces de dar cuenta del comportamiento dinámico del sistema, porque los sitios activos son poco probables. Por otro lado, es difícil definir de manera precisa estos sitios activos, con lo que no se desarrolla una teoría convincente en base a esta imagen del 2SFM.

Dado que ni el desarrollo diagramático de Fredrickson y Brawer ni la EMA son capaces de describir, ni tan siquiera a un nivel cualitativo, el comportamiento del 2SFM, lo estudiaremos a continuación en la aproximación de clusters.

4.6 Aproximación de clusters para el 2SFM.

En el caso de una red cuadrada bidimensional, los procesos que tenemos que considerar al estudiar la dinámica del 2SFM son:

1. Salto de un espín hacia arriba con todos sus vecinos más próximos en el estado de espín hacia arriba.
2. Salto de un espín hacia arriba con tres vecinos más próximos en el estado $\sigma = +1$ y el otro en el $\sigma = -1$.
3. Salto de un espín hacia arriba con dos vecinos más próximos en el estado $\sigma = +1$ y dos en el $\sigma = -1$.

4. Salto de un spín hacia abajo cuyos cuatro vecinos más próximos están en el estado $\sigma = +1$.
5. Salto de un spín hacia abajo con tres vecinos más próximos en el estado $\sigma = +1$ y el otro en el $\sigma = -1$.
6. Salto de un spín hacia abajo con dos vecinos más próximos en el estado $\sigma = +1$ y dos en el $\sigma = -1$.

Nótese que no hemos considerado ningún proceso en el que el spín central tenga menos de dos vecinos más próximos en el estado $\sigma = +1$ ya que, por definición del 2SFM, en una configuración de ese tipo el spín central no puede cambiar. Respecto al caso monodimensional, el número de procesos ha aumentado, lo que nos hace preveer que las ecuaciones que obtendremos en los distintos niveles de la aproximación de clusters serán más complicadas.

4.6.1 Aproximación de sitios.

En la Tabla 4.4 damos la relación de procesos que gobiernan la dinámica del 2SFM, así como su número, la velocidad con la que ocurren y su contribución a la variación de N_1 , el número de spines en el estado de spín hacia arriba en el sistema. Precisamos, además, la degeneración del proceso, que se asigna en base a consideraciones de simetría. Así, por ejemplo, hay cuatro posibilidades del proceso 2 de la lista anterior, según donde se encuentre el spín hacia abajo, y las cuatro posibilidades contribuyen de la misma forma a la variación de N_1 .

A partir de la Tabla 4.4 podemos construir la ecuación de evolución de x_1 :

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\nu} \frac{dx_1}{dt} &= -12x_1^5 - 24x_1^4(1-x_1) - 12x_1^3(1-x_1)^2 + 12x_1^4(1-x_1)e^{-2k} \\
 &\quad + 24x_1^3(1-x_1)^2e^{-2k} + 12x_1^2(1-x_1)^3e^{-2k} \\
 &= -12x_1^3 + 12e^{-2k}x_1^2(1-x_1). \tag{4.58}
 \end{aligned}$$

La solución estacionaria de esta ecuación coincide con la de equilibrio, como puede comprobarse fácilmente igualando a cero la derivada temporal de x_1 .

Proceso	Velocidad	Número	Deg.	ΔN_1
$\begin{array}{ccccccc} & \uparrow & & & \uparrow & & \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \rightarrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ & \uparrow & & & & \uparrow & \end{array}$	12ν	$N_1 x_1^4$	1	-1
$\begin{array}{ccccccc} & \uparrow & & & \uparrow & & \\ \uparrow & \uparrow & \uparrow & \rightarrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ & \downarrow & & & & \downarrow & \end{array}$	6ν	$N_1 x_1^3(1 - x_1)$	4	-1
$\begin{array}{ccccccc} & \uparrow & & & \uparrow & & \\ \downarrow & \uparrow & \downarrow & \rightarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ & \uparrow & & & & \uparrow & \end{array}$	2ν	$N_1 x_1^2(1 - x_1)^2$	6	-1
$\begin{array}{ccccccc} & \uparrow & & & \uparrow & & \\ \uparrow & \downarrow & \uparrow & \rightarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ & \uparrow & & & & \uparrow & \end{array}$	$12\nu e^{-2k}$	$N_2 x_1^4$	1	+1
$\begin{array}{ccccccc} & \uparrow & & & \uparrow & & \\ \uparrow & \downarrow & \uparrow & \rightarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ & \downarrow & & & & \downarrow & \end{array}$	$6\nu e^{-2k}$	$N_2 x_1^3(1 - x_1)$	4	+1
$\begin{array}{ccccccc} & \uparrow & & & \uparrow & & \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & \rightarrow & \downarrow & \uparrow & \downarrow \\ & \uparrow & & & & \uparrow & \end{array}$	$2\nu e^{-2k}$	$N_2 x_1^2(1 - x_1)^2$	6	+1

Tabla 4.4: *Procesos que gobiernan la evolución del 2SFM , su número y degeneración en la aproximación de sitios, así como su contribución a la variación de N_1 .*

Para obtener la respuesta lineal del sistema a una perturbación de temperatura, hacemos

$$\langle \sigma \rangle = \langle \sigma \rangle_{eq} + u(t). \quad (4.59)$$

Teniendo en cuenta la relación (4.24) entre $\langle \sigma \rangle$ y x_1 , podemos reescribir la ecuación (4.58) en términos de $\langle \sigma \rangle$. Sustituyendo a continuación la forma de $\langle \sigma \rangle$ dada en (4.59), y quedándonos con los términos lineales en $u(t)$, resulta

$$\frac{\partial u(t)}{\partial t} = -\frac{3}{2}\nu \langle m \rangle^2 e^{-k} (\cosh k) u(t), \quad (4.60)$$

donde hemos introducido

$$\langle m \rangle = 4 \frac{1}{2} (1 + \langle \sigma \rangle) = 2(1 + \langle \sigma \rangle), \quad (4.61)$$

que es el número medio de vecinos más próximos de uno dado en el estado de spín hacia arriba.

La solución de la ecuación (4.60) es:

$$u(t) = e^{-\lambda(k)t} u(0), \quad (4.62)$$

siendo $\lambda(k) = \frac{3\nu}{2} \langle m \rangle^2 e^{-k} \cosh k$. La función respuesta, por tanto, viene dada por

$$\phi(t) = \frac{u(t)}{u(0)} = e^{-\lambda(k)t}. \quad (4.63)$$

Al igual que en el caso monodimensional, la aproximación de sitios lleva a un decaimiento exponencial de la función respuesta, que no se corresponde con el decaimiento KWW observado en la simulación de Monte Carlo. El tiempo medio de relajación predicho es

$$\tau = \frac{1}{\lambda(k)} = \frac{1}{12\nu}\gamma(1 + \gamma), \quad (4.64)$$

donde, al igual que en el caso monodimensional, hemos definido $\gamma = e^{2k}$. En la Figura 4.3 hemos representado el tiempo medio de relajación obtenido en la simulación de Monte Carlo, evaluado a partir de (4.57), y los obtenidos con las diferentes aproximaciones. Concretamente, la línea continua corresponde a la simulación, mientras que la línea de rayas y puntos corresponde a la aproximación de sitios. En el intervalo de temperaturas estudiado en la simulación, el tiempo medio de relajación obtenido con la aproximación de pares es prácticamente Arrhenius, con una energía de activación $E_A \sim 3.7h$, tal y como puede verse en la Figura 4.4, en la que hemos representado $\log\langle\tau\rangle$ frente a k . En todo caso, es evidente a partir de cualquiera de las dos gráficas que la aproximación de sitios proporciona un tiempo medio de relajación muy pequeño en comparación con el que se obtiene en la simulación.

Por último, señalemos que la aproximación de sitios en el 2SFM proporciona una ecuación de evolución de $\langle\sigma\rangle$ que coincide con la que se obtendría si utilizáramos una aproximación de campo medio en la que sustituyéramos $\omega(m_i)$ por $\langle\omega(m_i)\rangle$ en las ecuaciones de evolución.

4.6.2 Aproximación de pares.

Sea $N_{\alpha\beta}$ el número de pares $\alpha\beta$ en nuestro sistema. En el caso bidimensional existe una cierta arbitrariedad a la hora de definir las parejas, porque podemos contarlas en horizontal o en vertical. El punto de vista que nosotros adoptaremos aquí es admitir que en el sistema existen el mismo número de pares $\alpha\beta$ horizontales que verticales, y tendremos en cuenta ambos tipos de pares al evaluar $N_{\alpha\beta}$. Así, el número total de pares del sistema es $2N$, admitiendo condiciones periódicas de contorno, y, por ejemplo, hay $N_{11}/2$ parejas horizontales con los dos spines hacia arriba.

La concentración de pares $\alpha\beta$ es

$$x_{\alpha\beta} = \frac{N_{\alpha\beta}}{2N}, \quad (4.65)$$

y se cumple que

$$x_{11} + x_{12} + x_{22} = 1 , \quad (4.66)$$

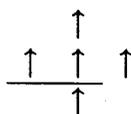
y

$$N_{\alpha} = \frac{1}{2}(N_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2}N_{12}) , \quad (4.67)$$

o, en términos de las concentraciones,

$$x_{\alpha} = x_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2}x_{12} . \quad (4.68)$$

Consideremos, por ejemplo, los grupos de cinco spines hacia arriba en cruz:



El número medio de estos grupos se obtiene de la siguiente forma. El número de pares horizontales $\uparrow\uparrow$ es $N_{11}/2$. La probabilidad de que los otros tres spines del grupo estén también hacia arriba es, en esta aproximación, $(x_{11}/x_1)^3$. En consecuencia, el número de clusters de este tipo es:

$$\frac{N_{11}}{2} \left(\frac{x_{11}}{x_1} \right)^3 . \quad (4.69)$$

Razonando de manera análoga para los demás tipos de clusters, construimos la Tabla 4.5 con los procesos, su número en la aproximación de pares, y su contribución a la variación de $N_{\alpha\beta}$. La velocidad y degeneración de cada proceso es la misma que en la aproximación de sitios, y por eso no la detallamos en la Tabla 4.5. Las ecuaciones de evolución en esta aproximación resultan ser:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\nu} \frac{dx_{11}}{dt} &= -24 \frac{x_{11}^4}{x_1^3} - 18 \frac{x_{11}^3 x_{12}}{x_1^3} - 3 \frac{x_{11}^2 x_{12}^2}{x_1^3} + 3e^{-2k} \frac{x_{12}^4}{x_2^3} \\
&\quad + \frac{9}{2} e^{-2k} \frac{x_{12}^3 x_{22}}{x_2^3} + 3e^{-2k} \frac{x_{12}^2 x_{22}^2}{x_2^3}, \\
\frac{1}{\nu} \frac{dx_{12}}{dt} &= 24 \frac{x_{11}^4}{x_1^3} + 12 \frac{x_{11}^3 x_{12}}{x_1^3} - \frac{3}{2} e^{-2k} \frac{x_{12}^4}{x_2^3} - 3e^{-2k} \frac{x_{12}^3 x_{22}}{x_2^3}, \\
\frac{1}{\nu} \frac{dx_{22}}{dt} &= 6 \frac{x_{11}^3 x_{12}}{x_1^3} + 3 \frac{x_{11}^2 x_{12}^2}{x_1^3} - \frac{3}{2} e^{-2k} \frac{x_{12}^3 x_{22}}{x_2^3} - 3e^{-2k} \frac{x_{12}^2 x_{22}^2}{x_2^3}.
\end{aligned} \tag{4.70}$$

A partir de estas ecuaciones se obtiene:

$$\frac{1}{\nu} \frac{dx_1}{dt} = -\frac{12x_{11}^2}{x_1} + \frac{3e^{-2k}x_{12}^2}{x_2}. \tag{4.71}$$

Si se desprecian las correlaciones, es decir, si se aproxima x_{11} por x_1^2 y x_{12} por $x_1 x_2$, se recupera la ecuación para x_1 que proporciona la aproximación de sitios.

Puede comprobarse que la solución estacionaria de las ecuaciones (4.70) coincide con la solución de equilibrio. A continuación, igual que siempre, linealizamos dichas ecuaciones en torno al equilibrio introduciendo

$$x_{ij}(t) = x_{ij}^s + y_{ij}, \tag{4.72}$$

y se obtienen las ecuaciones:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\nu} \frac{dy_{11}}{dt} &= -24 \frac{1+3\gamma+\gamma^2}{(1+\gamma)^3} y_{11} + 6 \frac{2+9\gamma+3\gamma^2}{\gamma(1+\gamma)^3} y_{12} \\
&\quad - 12 \frac{3+\gamma}{\gamma(1+\gamma)^3} y_{22}, \\
\frac{1}{\nu} \frac{dy_{12}}{dt} &= 24 \frac{1+3\gamma}{(1+\gamma)^3} y_{11} - 12 \frac{1+5\gamma}{\gamma(1+\gamma)^3} y_{12} + 48 \frac{1}{\gamma(1+\gamma)^3} y_{22},
\end{aligned}$$

Proceso	Número	ΔN_{11}	ΔN_{12}	ΔN_{22}
$\begin{array}{ccccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \rightarrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ & \uparrow & & & & \uparrow & \\ & & & & & & \end{array}$	$\frac{N_{11}}{2} \left(\frac{x_{11}}{x_1}\right)^3$	-4	+4	0
$\begin{array}{ccccccc} \uparrow & \uparrow & \uparrow & \rightarrow & \uparrow & \downarrow & \uparrow \\ & \downarrow & & & & \downarrow & \\ & & & & & & \end{array}$	$\frac{N_{11}}{2} \left(\frac{x_{11}}{x_1}\right)^2 \frac{x_{12}}{2x_1}$	-3	+2	+1
$\begin{array}{ccccccc} \downarrow & \uparrow & \downarrow & \rightarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ & \uparrow & & & & \uparrow & \\ & & & & & & \end{array}$	$\frac{N_{11}}{2} \left(\frac{x_{11}}{x_1}\right) \left(\frac{x_{12}}{2x_1}\right)^2$	-2	0	+2
$\begin{array}{ccccccc} \uparrow & \downarrow & \uparrow & \rightarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ & \uparrow & & & & \uparrow & \\ & & & & & & \end{array}$	$\frac{N_{12}}{4} \left(\frac{x_{12}}{2x_2}\right)^3$	+4	-4	0
$\begin{array}{ccccccc} \uparrow & \downarrow & \uparrow & \rightarrow & \uparrow & \uparrow & \uparrow \\ & \downarrow & & & & \downarrow & \\ & & & & & & \end{array}$	$\frac{N_{12}}{4} \left(\frac{x_{12}}{2x_2}\right)^2 \frac{x_{22}}{x_2}$	+3	-2	-1
$\begin{array}{ccccccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \rightarrow & \downarrow & \uparrow & \downarrow \\ & \uparrow & & & & \uparrow & \\ & & & & & & \end{array}$	$\frac{N_{22}}{2} \left(\frac{x_{12}}{2x_2}\right)^2 \frac{x_{22}}{x_2}$	+2	0	-2

Tabla 4.5: *Procesos que intervienen en la evolución del 2SFM, su número en la aproximación de pares y su contribución a la variación de los $N_{\alpha\beta}$.*

$$\frac{1}{\nu} \frac{dy_{22}}{dt} = 24 \frac{\gamma^2}{(1+\gamma)^3} y_{11} + 3 \frac{1-3\gamma}{\gamma(1+\gamma)^3} y_{12} - 12 \frac{1-\gamma}{\gamma(1+\gamma)^3} y_{22} . \quad (4.73)$$

La solución general de estas ecuaciones es:

$$\begin{aligned} y_{11}(t) &= \frac{(8+3\gamma)(c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t})}{2\gamma^2 + 4\gamma - 8 - 2(1+\gamma)\sqrt{\gamma(\gamma+2)}} , \\ y_{12}(t) &= c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t} , \\ y_{22}(t) &= -y_{11}(t) - y_{12}(t) , \end{aligned} \quad (4.74)$$

donde λ_1 y λ_2 son:

$$\lambda_{1,2} = -\frac{12}{\gamma(1+\gamma)} \left[1 + \gamma \pm \sqrt{\gamma^2 + 2\gamma} \right] . \quad (4.75)$$

Las constantes c_1 y c_2 se determinan a partir de las condiciones iniciales (4.46), y teniendo en cuenta la expresión de $\phi(t)$ en función de las y_{ij} dada por (4.50) y (4.51), resulta que la función respuesta del sistema a una perturbación de temperatura en la aproximación de pares es:

$$\phi(t) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\sqrt{\gamma^2 + 2\gamma}}{\gamma + 2} \right) e^{\nu\lambda_1 t} + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\sqrt{\gamma^2 + 2\gamma}}{\gamma + 2} \right) e^{\nu\lambda_2 t} , \quad (4.76)$$

y el tiempo medio de relajación:

$$\langle \tau \rangle = \frac{1}{12\nu} \gamma(1+\gamma)(1+2\gamma) . \quad (4.77)$$

En las Figuras 4.3 y 4.4 hemos representado respectivamente el tiempo medio de relajación y su logaritmo frente a k . Como puede observarse, la aproximación de pares supone una notable mejora respecto de la aproximación de

sitios, pero los tiempos obtenidos en la simulación siguen siendo sensiblemente mayores que los que proporciona la ecuación (4.77). Centrándonos en la Figura 4.4, se observa que mientras que el $\langle \tau \rangle$ de la simulación se desvía significativamente del comportamiento Arrhenius, al que se obtiene de la aproximación de pares le corresponde una línea recta, lo que indica que en ese intervalo de temperatura la ecuación (4.77) puede aproximarse por una ecuación de la forma:

$$\langle \tau \rangle \sim ce^{kE_A}, \quad (4.78)$$

con una energía de activación $E_A \sim 5h$, sensiblemente mayor que la obtenida con la aproximación de sitios.

A un nivel cualitativo, es claro que la aproximación de clusters describe mucho mejor el comportamiento del sistema de lo que lo hace la EMA o el desarrollo diagramático de Fredrickson y Andersen, puesto que no introduce ninguna singularidad dinámica, que no ha sido observada en la simulación. No obstante, también es evidente que sería necesario considerar correlaciones de más largo alcance, o equivalentemente, clusters de más partículas, para describir correctamente el comportamiento del 2SFM. En este sentido, el 2SFM presenta un comportamiento más cooperativo que el 1SFM, puesto que las distancias involucradas en la evolución del sistema son mayores en este caso, a pesar de que la regla dinámica de evolución del sistema sólo hace referencia a los vecinos más próximos de un spín dado. Esto está de acuerdo con el hecho de que la ecuación de Adam y Gibbs describa la dependencia respecto de la temperatura del tiempo medio de relajación del 2SFM obtenido en la simulación, puesto que en la imagen de Adam y Gibbs el tamaño de la región de reordenamiento y, por tanto, la longitud de correlación, aumenta al disminuir la temperatura. Por ello, no es de extrañar que, tal y como puede verse en las Figuras 4.3 y 4.4, la aproximación de pares vaya bien a temperaturas altas y se aleje más del comportamiento real del sistema conforme vamos bajando la temperatura.

Capítulo 5

Un modelo de fluido reticular con enlaces

El modelo que vamos a desarrollar en este Capítulo y el siguiente es un modelo monodimensional de fluido reticular con enlaces, cuyas propiedades de equilibrio pueden calcularse analíticamente, y cuya evolución temporal se obtiene de manera sencilla mediante simulación de Monte Carlo. Se trata de un modelo en la línea de otros propuestos con anterioridad, como el de Ising facilitado [45, 46, 47] y los de tiling [43, 44], pero el modelo de fluido reticular con enlaces (que designaremos por BF, de *bond fluid*) presenta importantes diferencias y ventajas respecto a ellos. En primer lugar, en el BF no se imponen restricciones geométricas (como en el de tiling), ni configuracionales (como en el de Ising facilitado) a la evolución del sistema, restricciones que son difíciles de justificar en relación con sistemas reales. En nuestro modelo, las únicas dificultades que encuentra el sistema en su evolución son barreras energéticas, que veremos que bastarán para provocar la relajación anómala característica de los vidrios.

En segundo lugar, el BF tiene un volumen bien definido, que depende de su presión y temperatura. Ello permitirá distinguir entre las dinámicas del sistema a volumen constante y a presión constante, pudiéndose comparar la relajación del sistema en ambos casos. Dado que la mayoría de los experimentos se realizan a presión constante, resulta de gran interés disponer de un modelo sencillo en el que estudiar la dependencia de la relajación del sistema respecto de la presión.

El BF fue inicialmente propuesto por Bell [57] como un modelo estático para el estudio de las propiedades de equilibrio del agua líquida. Es un modelo en el que las partículas pueden interactuar mediante una interacción de próximos vecinos o mediante un enlace de hidrógeno, que es más favorable energéticamente que la interacción anterior, y que sólo puede establecerse entre partículas separadas por un único sitio vacío. La posibilidad de estos enlaces permite la existencia de estructuras abiertas con menos energía que otras más compactas. Dado que la mayoría de los vidrios inorgánicos son vidrios reticulares, en los que la formación de enlaces es un mecanismo muy importante para la vitrificación, es de esperar que este modelo reproduzca características de este tipo de vidrios.

El hecho de que el sistema sea monodimensional permite que puedan calcularse exactamente sus propiedades de equilibrio, así como una mayor sencillez en la simulación de Monte Carlo. No es de esperar, sin embargo, que este hecho tenga una influencia relevante en la formación de los enlaces, con lo que las propiedades del sistema no dependerán de forma significativa de su dimensión. No ocurre lo mismo, sin embargo, en los modelos de Ising facilitado, en los que el paso de una a dos dimensiones permite un cambio en la regla dinámica de evolución del sistema, e introduce diferencias significativas en la relajación.

El modelo de Bell ha sido utilizado con anterioridad por Singh y Kovac [58] para estudiar las propiedades de los vidrios, pero su análisis es muy diferente del nuestro. Ellos no proponen una dinámica del sistema, sino que, partiendo de la idea de que en un vidrio existe siempre un cierto desorden intrínseco, asumen que cuando el sistema está en estado vítreo tiene una cierta distribución de energías de enlace, que es la que lo caracteriza.

El esquema que seguiremos en el estudio de nuestro modelo es el siguiente. En primer lugar, derivaremos las propiedades de equilibrio del sistema, y propondremos una dinámica para su evolución a volumen constante. Estudiaremos su comportamiento cuando se le somete a un enfriamiento continuo, así como su respuesta lineal a una perturbación homogénea de temperatura, para lo que utilizaremos el método de Monte Carlo. En un intento de describir los resultados obtenidos con la simulación, introduciremos una aproximación de clusters para estudiar la respuesta lineal, comparando las predicciones de dicha aproximación con los resultados de la simulación.

En el Capítulo siguiente formularemos la dinámica para el caso de presión constante, y analizaremos las características del enfriamiento continuo y la

respuesta lineal para distintos valores de la presión. De nuevo estudiaremos la respuesta lineal del sistema en la aproximación de clusters, y comparemos los resultados obtenidos con los de la simulación.

5.1 Descripción del modelo

El modelo de fluido reticular que nosotros estudiaremos está compuesto por una red monodimensional de N nudos, separados entre sí una distancia constante l_0 . Cada nudo puede estar vacío u ocupado por una partícula, y representamos por M el número de partículas del sistema. Dos partículas que ocupan nudos contiguos en la red interaccionan con una energía $-\varepsilon$ ($\varepsilon \geq 0$). Si dos partículas están separadas por un único nudo vacío pueden formar un enlace de energía $-(\varepsilon + \omega)$, siendo ω una constante positiva. Estas dos son las únicas interacciones que existen en nuestro modelo. El que dos partículas estén separadas por un hueco no implica necesariamente que formen un enlace, sino que lo formarán o no dependiendo de consideraciones de tipo energético. Si designamos por m a las partículas del sistema, por h a los huecos, y por b a los enlaces entre partículas, una posible configuración del sistema sería:

$\dots m h m m m b m h h m b m m \dots$,

donde hemos indicado también las energías de interacción presentes en dicha configuración. Notemos que la letra b indica un hueco entre dos partículas unidas por enlace.

Consideremos ahora una configuración dada del sistema y supongamos condiciones de contorno periódicas. La energía del sistema puede expresarse en función del número de enlaces, B , y del número de pares de partículas, P , como

$$E(M, P, B) = -P\varepsilon - B(\varepsilon + \omega) . \quad (5.1)$$

Resultará conveniente, para el posterior cálculo de la función de partición del sistema, expresar esta energía en función del número de contactos partícula-hueco, en vez de en función del número de pares de partículas. Si designamos por $2Z$ al número de contactos partícula-hueco, el número de grupos de partículas consecutivas, sin enlaces ni huecos entre ellas, es $B + Z$. En consecuencia, habrá $M - (B + Z)$ pares de partículas, y podemos reescribir la expresión (5.1) en la forma

$$\begin{aligned} E(M, Z, B) &= -(M - Z - B)\epsilon - B(\epsilon + \omega) \\ &= -(M - Z)\epsilon - B\omega. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Por otro lado, escogiendo $l_0 = 1$, la longitud del sistema es igual a N , el número de nudos. Evidentemente, se tiene que cumplir que, si H es el número de huecos del sistema,

$$N = M + B + H. \quad (5.3)$$

5.2 Cálculo de la función de partición.

Vamos a calcular la función de partición del sistema, a fin de derivar a partir de ella las propiedades de equilibrio del mismo. Resulta conveniente para ello trabajar en el colectivo isotérmico-isobárico, aunque, debido a la equivalencia de colectivos en Mecánica Estadística, las expresiones que derivaremos para las propiedades de equilibrio son totalmente generales en el límite termodinámico. La función de partición, para unos valores dados de la temperatura T y la presión p , viene dada por

$$\Delta(M, p, T) = \sum_{Z=0}^M \sum_{B=0}^{M-Z} \sum_{N=M+B+Z}^{\infty} g(N, M, Z, B) e^{-\beta E(M, Z, B) - \beta p N}, \quad (5.4)$$

donde $g(N, M, Z, B)$ es el número de configuraciones posibles de nuestro sistema de M partículas con valores dados de N , Z , y B . Este número resulta ser igual a:

$$g(N, M, Z, B) = \frac{(M-1)!N(N-M-B-1)!}{Z!(Z-1)!B!(M-Z-B)!(N-M-Z-B)!} \cdot \quad (5.5)$$

Dado que esta expresión es diferente de la obtenida por Bell [57], en el Apéndice E presentamos una derivación de la misma. Hemos de señalar, no obstante, que la expresión que aquí presentamos y la obtenida por Bell conducen al mismo valor de la energía libre de Gibbs en el límite termodinámico.

Siguiendo la notación utilizada por Bell introducimos:

$$A = e^{\beta\varepsilon} \quad D = e^{\beta\omega} \quad J = e^{\beta p}, \quad (5.6)$$

con lo que la función de partición toma la forma:

$$\Delta(M, p, T) =$$

$$\sum_{Z=0}^M \sum_{B=0}^{M-Z} \sum_{N=N+B+Z}^{\infty} \frac{(M-1)!N(N-M-B-1)!}{Z!(Z-1)!B!(M-Z-B)!(N-M-Z-B)!} \times A^{M-Z} D^B J^{-N}.$$

Consideremos, en primer lugar, la suma respecto de N :

$$\begin{aligned} & \sum_{N=M+Z+B}^{\infty} \frac{N(N-M-B-1)!}{(Z-1)!(N-M-Z-B)!} J^{-N} \\ &= -J \frac{\partial}{\partial J} \sum_{N=M+Z+B}^{\infty} \frac{N(N-M-B-1)!}{(Z-1)!(N-M-Z-B)!} J^{-N} \\ &= -J \frac{\partial}{\partial J} \sum_{N=M+Z+B}^{\infty} \binom{N-M-B-1}{Z-1} J^{-N} \end{aligned}$$

$$= -J \frac{\partial}{\partial J} \sum_{n=Z-1}^{\infty} \binom{n}{Z-1} J^{-(n-Z+1)} J^{-M-B-Z}$$

donde $n = N - M - B - 1$. Utilizando la identidad

$$(1-x)^{-m-1} = \sum_{n=m}^{\infty} \binom{n}{m} x^{n-m},$$

con $x = J^{-1}$ y $m = Z - 1$, resulta

$$\sum_{N=M+Z+B}^{\infty} \frac{N(N-M-B-1)!}{(Z-1)!(N-M-Z-B)!} J^{-N} = -J \frac{\partial}{\partial J} [J^{-M-B}(J-1)^{-Z}].$$

Si ahora tenemos en cuenta que

$$(a_1 + a_2 + \dots + a_m)^m = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \dots \sum_{n_n} \frac{m!}{n_1! n_2! \dots n_n!} a_1^{n_1} a_2^{n_2} \dots a_n^{n_n},$$

donde los n_i están sujetos a la condición $\sum n_i = m$, podemos escribir

$$\Delta(M, p, T) = -J \frac{\partial}{\partial J} J^{-M} \frac{A^M}{M} \left[\frac{1}{A(J-1)} + \frac{D}{J} + 1 \right]^M, \quad (5.7)$$

y en el límite $M \rightarrow \infty$ resulta

$$\ln \Delta(M, p, T) = -M \ln \frac{J}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}}, \quad (5.8)$$

que, como señalamos antes, coincide con el resultado obtenido por Bell [57]. Esta expresión puede obtenerse también mediante el método de la matriz

de transferencia, o evaluando la máxima contribución a la suma de manera análoga a como discutimos en el Capítulo 3 al generalizar el método de Gibbs y DiMarzio[59]. Es importante señalar que, al ser el nuestro un modelo monodimensional con interacciones de corto alcance, no va a presentar transición de fase de equilibrio alguna a temperatura no nula. En consecuencia, nuestro sistema no puede presentar una transición vítrea ideal estática. Cuando se hace un análisis equivalente al de Gibbs y DiMarzio en nuestro modelo, es decir, se expresa la función de partición en función de los parámetros B y Z , y se sustituye la suma exacta por su valor máximo, se comprueba que los valores de los parámetros para los que ocurre el máximo sólo alcanzan sus valores límites a $T = 0K$. Por tanto, nuestro modelo no presentará la transición de fase de segundo orden que se produce en el de Gibbs y DiMarzio.

Una vez que tenemos la función de partición, podemos calcular la energía libre de Gibbs:

$$\begin{aligned} G(M, p, T) &= -k_B T \ln \Delta(M, p, T) \\ &= M k_B T \ln \frac{J}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}}, \end{aligned} \quad (5.9)$$

y a partir de aquí derivar las propiedades de equilibrio del sistema. En particular, la ecuación de estado tiene la forma:

$$\bar{N} = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{M, T} = M \left[1 + \frac{ADJ^{-1} + J(J-1)^{-2}}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}} \right], \quad (5.10)$$

y la energía media viene dada por:

$$\bar{E} = -M \frac{A\varepsilon + ADJ^{-1}(\varepsilon + \omega)}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}}. \quad (5.11)$$

También necesitaremos más adelante los valores de la entropía y el número medio de enlaces del sistema, cuyas expresiones son

$$\begin{aligned}
S(T, p) &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = \\
&= -Mk_B \ln \frac{J}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}} \\
&= -\frac{M}{T} \left[\frac{ADJ^{-1}(\varepsilon + \omega - p) + A\varepsilon - J(J-1)^{-2}p}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}} - p \right], \quad (5.12)
\end{aligned}$$

$$\bar{B} = D \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial D} \right)_{A, J} = M \frac{ADJ^{-1}}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}}. \quad (5.13)$$

Las fórmulas anteriores proporcionan el valor de distintas propiedades termodinámicas en función de la presión y temperatura del sistema. Cuando estemos interesados en estudiar el caso de volumen constante, que es del que nos ocuparemos en este Capítulo, utilizaremos la ecuación de estado (5.10) para determinar la presión del sistema en función de su temperatura y longitud. Así, si hacemos $n = N/M$ es evidente que:

$$n = 1 + \frac{ADJ^{-1} + J(J-1)^{-2}}{ADJ^{-1} + J + (J-1)^{-1}} \quad (5.14)$$

o, equivalentemente,

$$(n-2)AD(J-1)^2 + (n-1)AJ(J-1)^2 + (n-1)J(J-1) - J^2 = 0 \quad (5.15)$$

Esta es una ecuación de tercer grado en J que hay que resolver para cada valor de n de interés. En particular, resulta especialmente sencillo el caso $n = 2$, que corresponde a que la longitud del sistema sea igual a dos veces el número de partículas. En ese caso, la ecuación de tercer grado (5.15) se reduce a una de segundo, cuya solución es:

$$J = 1 + A^{-1/2}. \quad (5.16)$$

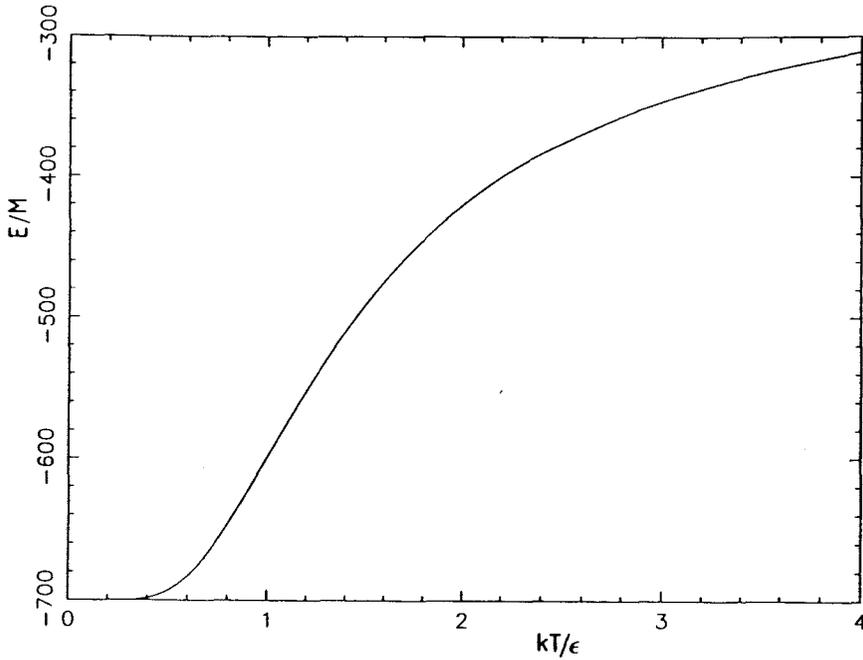


Figura 5.1: *Energía media por partícula del BF en función de la temperatura para los valores de los parámetros dados en el texto.*

Una vez que tenemos determinado J , basta sustituirlo en las distintas expresiones para obtener las propiedades de equilibrio del sistema a volumen constante.

En las Figuras 5.1, 5.2 y 5.3 hemos representado la variación con la temperatura de la energía media, el número medio de enlaces y la entropía a volumen constante, para valores de los parámetros

$$\epsilon = 200$$

$$\omega = 500$$

$$n = 2$$

Estos mismos valores son los que utilizaremos más adelante en la simulación de Monte Carlo para el estudio de las propiedades residuales y de relajación.

Por último, hemos de señalar que, en general, para $n \neq 2$ es necesario resolver la ecuación de tercer grado en J para cada valor de la temperatura y la longitud, no encontrándose una expresión analítica sencilla para la presión del sistema.

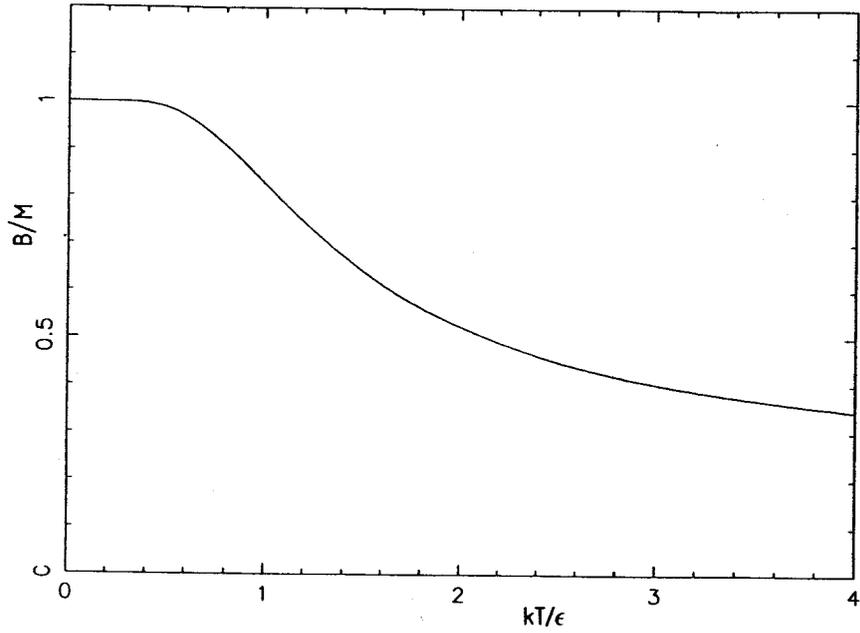


Figura 5.2: *Número medio de enlaces por partícula en función de la temperatura.*

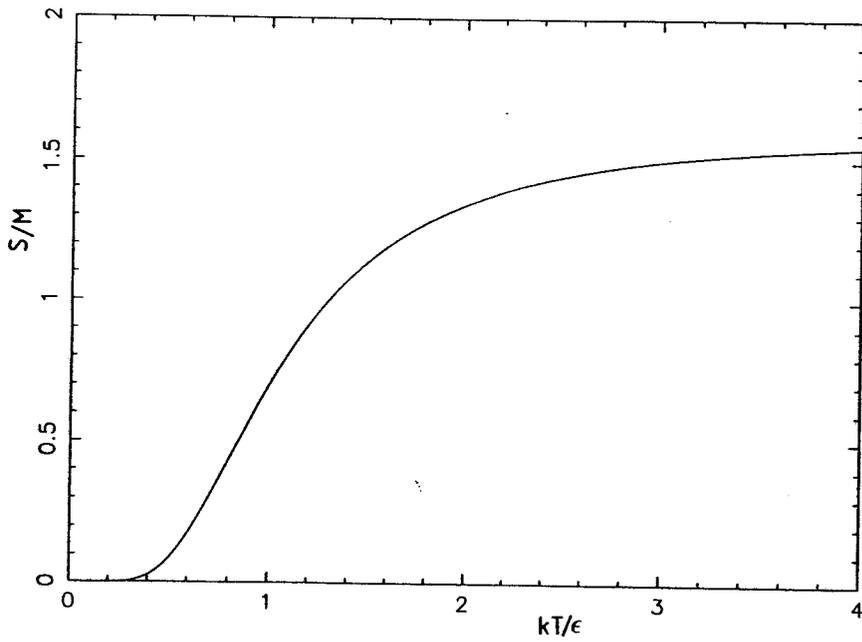


Figura 5.3: *Entropía por partícula del BF frente a la temperatura.*

5.3 Dinámica a volumen constante.

Una vez que tenemos determinadas las propiedades estáticas del modelo tenemos que definir su dinámica. Dado que hay infinitas dinámicas compatibles con una estática determinada, esta elección tiene siempre una cierta dosis de arbitrariedad. Sin embargo, la elección particular que hagamos resultará crucial para las propiedades dinámicas del sistema. En el BF la dinámica viene gobernada por una ecuación maestra de la forma:

$$\frac{\partial P(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \sum_{\mathbf{x}'} [W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})P(\mathbf{x}', t) - W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')P(\mathbf{x}, t)] , \quad (5.17)$$

donde $P(\mathbf{x}, t)$ es la probabilidad de que el sistema se encuentre en la configuración \mathbf{x} en el instante t , y $W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})$ es la velocidad de transición del estado \mathbf{x}' al \mathbf{x} .

Como estamos interesados en el caso de longitud (volumen) y número de partículas constantes, a partir de una configuración dada sólo son posibles dos tipos de procesos:

- Creación o destrucción de un enlace.
- Salto de una partícula a un hueco contiguo.

Además, un enlace sólo puede crearse partiendo de una configuración en que hay dos partículas separadas por un único hueco, y una partícula no puede saltar a un nudo ocupado por un enlace. Antes de que se produzca este salto, es necesario que se destruya el enlace, lo que implica que el sistema tiene que salvar una barrera de tipo energético. Esta barrera se vuelve especialmente importante a bajas temperaturas, no sólo porque al sistema le cuesta más saltarla, sino también porque a esas temperaturas la concentración de enlaces es muy grande. Supongamos, por ejemplo, que enfriamos el sistema desde una temperatura inicial ya baja, en la que la concentración de enlaces es alta. El equilibrio a la nueva temperatura requerirá un mayor número de enlaces y un menor número de contactos partícula-hueco y partícula-partícula. Para lograr ésto, algún hueco tiene que moverse por el sistema hasta encontrar un par partícula-partícula. Esto supone ir rompiendo todos los enlaces que separan la posición inicial del hueco de la del contacto partícula-partícula,

aunque dichos enlaces vuelvan a formarse a continuación. En conclusión, para alcanzar el nuevo equilibrio el sistema tiene que saltar una serie de barreras, más numerosas cuanto menor es la temperatura, lo que dificulta la relajación.

La probabilidad de transición entre dos configuraciones \mathbf{x} y \mathbf{x}' conectadas por una única transición permitida, se escoge como

$$W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \frac{1}{2\tau_0} \left[1 - \tanh \frac{\Delta E}{2k_B T} \right], \quad (5.18)$$

siendo $\Delta E = E(\mathbf{x}') - E(\mathbf{x})$, y τ_0 una constante que fija la unidad natural de tiempo del sistema. Esta elección de las probabilidades de transición garantiza que se cumple balance detallado [61]. Además, es evidente que cualquier configuración puede alcanzarse a partir de una dada mediante una cadena finita de transiciones de probabilidad no nula. Es decir, el proceso de Markov es irreducible, y no hay ruptura de la ergodicidad del sistema. En consecuencia, cualquier configuración inicial del sistema tenderá a la canónica de equilibrio.

Con esta dinámica del sistema, es evidente que no hemos introducido ningún desorden de tipo externo, como se hace en los vidrios de spín, o como hacen de manera efectiva Singh y Kovac [58] al estudiar este mismo sistema. Además, las restricciones a la evolución del sistema son, como ya dijimos, puramente energéticas, no introduciéndose ninguna limitación de tipo geométrico o estructural. La ausencia de estos ingredientes, así como de una transición de equilibrio subyacente, ha de ser tomada en cuenta al extraer conclusiones acerca de cuáles son los mecanismos que producen el comportamiento dinámico anómalo de los vidrios.

A fin de estudiar las propiedades dinámicas del modelo de fluido reticular aquí descrito, hemos utilizado la versión modificada del método de Monte Carlo propuesta por Bortz, Kalos y Lebowitz [52], y que describimos en el Apéndice D.

En nuestra simulación del BF a volumen constante hemos utilizado un sistema de 100 partículas. Se ha comprobado que el tamaño del sistema es suficiente para que no exista dependencia de los resultados aquí descritos respecto del mismo. Recordemos que los valores de los parámetros que se han escogido son $\varepsilon = 200$ y $\omega = 500$.

Se han utilizado para correr los programas un ordenador CONVEX-220 y estaciones de trabajo VAXSTATION-3200 y DECSTATION-5000, de Digital.

5.4 Enfriamiento continuo.

El interés de estudiar el comportamiento de nuestro sistema al someterlo a un proceso de enfriamiento continuo es que, como ya indicamos en el Capítulo 2, la mayoría de los vidrios se preparan de esta forma. Los puntos en que nos hemos centrado han sido los siguientes:

1. Observar si nuestro modelo presenta un fenómeno similar a la transición vítrea de laboratorio, es decir, si al enfriar el sistema llega un momento en que se aparta de la curva de equilibrio, quedando finalmente congelado.
2. Estudiar las propiedades residuales y su dependencia respecto de la velocidad de enfriamiento.
3. Determinar la temperatura ficticia del vidrio resultante de cada programa de enfriamiento, estudiando su dependencia respecto de la velocidad del mismo. Asimismo, comparar los valores de las temperaturas ficticias obtenidas a partir de las distintas propiedades del sistema.

En nuestro estudio, hemos enfriado el sistema siguiendo una ley lineal de variación de la temperatura, es decir, con la velocidad de enfriamiento

$$r = \frac{d(k_B T)}{dt} \quad (5.19)$$

constante. Por conveniencia, expresaremos los resultados a veces en función de una velocidad de enfriamiento adimensional

$$\delta = \frac{r\tau_0}{\varepsilon + \omega} \quad (5.20)$$

Para todas las velocidades de enfriamiento consideradas, se ha partido de la configuración de equilibrio a $\beta = -\infty$, que corresponde a una estructura abierta con un hueco entre cada dos partículas. Como en el modelo de Ising facilitado, el hecho de partir de temperaturas negativas no produce ningún comportamiento anómalo en el sistema. En realidad, este estado inicial correspondería a un estado de temperatura muy alta en un líquido convencional. A partir de este estado inicial, se realiza un enfriamiento instantáneo del sistema hasta una temperatura T_o , cuya elección discutiremos más adelante. Ello supone evaluar las probabilidades de transición del sistema con el valor correspondiente a esa temperatura. Dejamos a continuación evolucionar el sistema hasta que alcanza el equilibrio, lo que requiere del orden de 500 MCS (pasos de Monte Carlo). Una vez que el sistema está en equilibrio a la temperatura T_o , comenzamos a variar la misma según la ley de enfriamiento

$$k_B T = k_B T_o - r t , \quad (5.21)$$

y seguimos su evolución. Para todas las velocidades de enfriamiento consideradas, se observa que llega un momento en que el sistema se sale del equilibrio y, al seguir enfriando, sus propiedades se vuelven constantes, independientes de la temperatura. Podemos decir entonces que se ha quedado congelado. Dado que este fenómeno es análogo al que presentan los líquidos subenfriados reales, podemos decir que el BF presenta una transición vítrea de laboratorio a una temperatura T_g , que depende de la velocidad de enfriamiento considerada.

Antes de continuar con la descripción de la transición vítrea de laboratorio, resulta conveniente precisar algo más sobre la temperatura T_o desde la que empezamos a enfriar. Esta debe ser tal que, al enfriar el sistema, la temperatura a la que se sale del equilibrio esté significativamente por debajo de ella. Por otro lado, si partimos de un valor de T_o muy elevado, necesitaremos mucho tiempo de ordenador para observar la transición vítrea, y la mayor parte de este tiempo el sistema se moverá sobre la curva de equilibrio. En conclusión, dada una velocidad de enfriamiento, T_o debe escogerse por encima de T_g , pero no muy alejada de la misma. Para las velocidades de enfriamiento que nosotros hemos considerado, los valores de T_o han estado entre $k_B T_o = 750$ para $r = 1$ y $k_B T_o = 300$ para $r = 10^{-3}$.

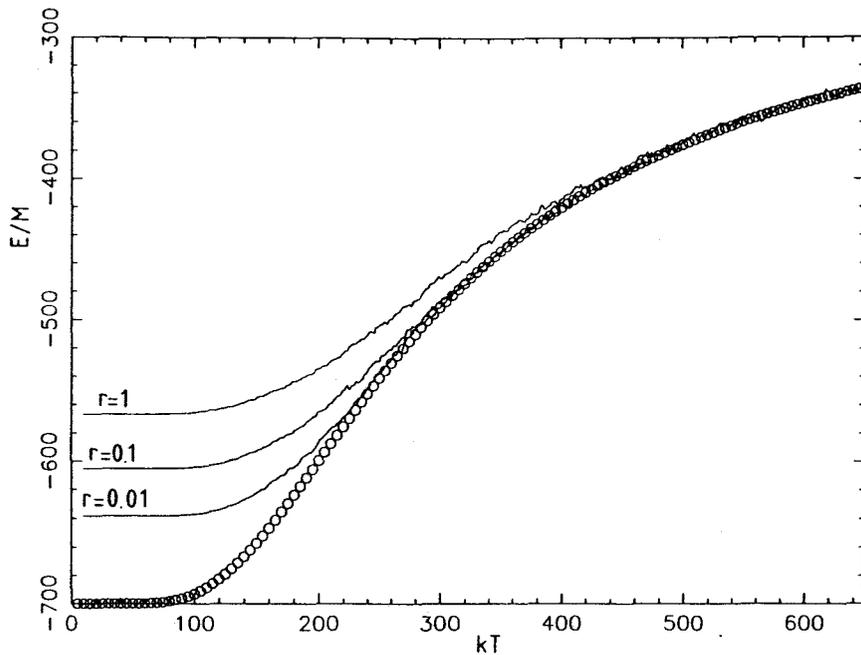


Figura 5.4: *Energía por partícula del BF al enfriarlo con velocidades de enfriamiento $r = 1, 0.1, 0.01$ en función de la temperatura. Los círculos corresponden a la energía de equilibrio.*

Hemos estudiado diez valores distintos de la velocidad de enfriamiento, comprendidos en el intervalo $10^{-3} \leq r \leq 1$. En cada uno de los enfriamientos hemos promediado la evolución del sistema sobre 200 trayectorias, necesitándose del orden de 30 horas de CPU del CONVEX-220 para las velocidades de enfriamiento más pequeñas.

En la Figura 5.4 hemos representado la evolución temporal de la energía media del BF para tres de las velocidades de enfriamiento, $r = 1, 0.1, 0.01$, observándose la transición vítrea que describimos antes. También resulta claro a partir de dicha Figura que la temperatura de la transición es menor cuanto menor es la velocidad de enfriamiento, al igual que ocurre en los vidrios reales. Otro aspecto de la transición vítrea que se observa en nuestro modelo es que la anchura de la transición, definida como la diferencia entre la temperatura en que el sistema se aparta del equilibrio y aquella a la que se queda congelado, es menor cuanto más pequeña es la velocidad de enfriamiento.

Cuando continuamos enfriando por debajo de T_g llega un momento en que las propiedades no varían al variar la temperatura. El sistema ha quedado congelado, y en un fluido real diríamos que se ha transformado en un vidrio.

r	$E(T = 0K)$	E res.	$B(T = 0K)$	B res.
1	-566.900	133.1	0.7596	0.2404
0.75	-570.660	129.34	0.7668	0.2332
0.5	-581.025	118.975	0.7847	0.2153
0.25	-590.205	109.795	0.801	0.199
0.1	-605.300	94.700	0.8280	0.172
7.510^{-2}	-613.530	86.47	0.843	0.157
510^{-3}	-616.935	83.065	0.8489	0.1511
10^{-2}	-638.330	61.67	0.8874	0.1126
510^{-3}	-645.715	54.285	0.901	0.099
10^{-3}	-664.015	35.985	0.9342	0.066

Tabla 5.1: Valores finales (extrapolados a $T = 0K$ de la energía y número de enlaces para un valor dado de la velocidad de enfriamiento y los correspondientes valores residuales.

Habíamos definido las propiedades residuales como la diferencia entre el valor de la propiedad de interés una vez que el sistema queda congelado y el valor de equilibrio de esa propiedad a $T = 0K$. La Figura 5.4 muestra también cómo el valor de la energía residual es menor cuanto menor es la velocidad de enfriamiento. En la Tabla 5.1 hemos detallado, para las distintas velocidades de enfriamiento estudiadas, la energía media y el número medio de enlaces por partícula una vez que el sistema queda congelado, así como los valores residuales de esas propiedades.

En la Figura 5.5 hemos representado el logaritmo de la energía residual frente al de la velocidad de enfriamiento reducida, δ . Aunque se aprecia una cierta curvatura, los puntos obtenidos ajustan razonablemente bien a una recta, lo que indica una dependencia tipo potencial de la energía residual de nuestro sistema respecto de la velocidad de enfriamiento. Es decir, se cumple:

$$E_{res} \propto \delta^\alpha, \quad (5.22)$$

siendo $\alpha \sim 0.184$. Como ya indicamos en el Capítulo 2, la dependencia potencial surge en modelos formados por conjuntos de TLS independientes con

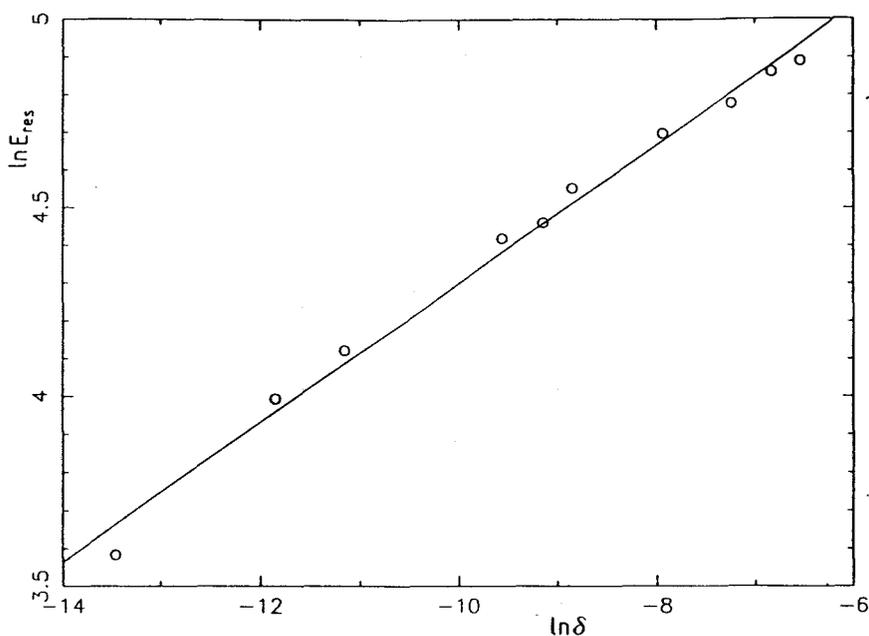


Figura 5.5: *Logaritmo de la energía residual frente al de la velocidad de enfriamiento reducida. La línea continua corresponde a la recta de mejor ajuste.*

barreras idénticas. Por tanto, el que en nuestro modelo la energía residual tenga una dependencia de este tipo parece indicar que su dinámica puede ser descrita mediante un conjunto de TLS de barreras idénticas, cuya asimetría estaría relacionada con el valor del exponente α . En cualquier caso, la relación de nuestro sistema con un conjunto de TLS requeriría un análisis más detallado a partir de las barreras efectivas presentes en el sistema, que no son fáciles de identificar.

Queremos señalar que en un estudio anterior del modelo [64] no nos atrevimos a identificar una dependencia potencial de la energía residual respecto de la velocidad de enfriamiento, admitiendo como igualmente plausible una dependencia de tipo logarítmico. Sin embargo, una simulación más exhaustiva del sistema, a la que corresponden los datos presentados aquí, parece indicar que los resultados son descritos con mayor precisión por una dependencia potencial.

Un concepto que ha resultado ser de gran utilidad en las teorías fenomenológicas de relajación estructural es el de temperatura ficticia [10], que introdujimos en el Capítulo 2. Al enfriar el sistema, mientras que permanece en equilibrio, la temperatura ficticia coincide con la real. Cuando se produce

r	$T_f(0) _E$	$T_f(0) _B$
1	227.0	233.0
0.75	224.0	229.0
0.5	215.0	220.0
0.25	207.0	212.0
0.1	195.0	198.5
$7.5 \cdot 10^{-2}$	188.0	191.5
$5 \cdot 10^{-2}$	186.0	188.5
10^{-2}	167.0	170.0
$5 \cdot 10^{-3}$	161.0	162.5
10^{-3}	142.0	144.5

Tabla 5.2: *Valor final de la temperatura ficticia obtenida a partir de la energía media y el número medio de enlaces para distintas velocidades de enfriamiento.*

la transición vítrea, como el sistema se sale del equilibrio, la temperatura ficticia deja de ser igual a la real, y depende, en general, de la propiedad concreta que estemos considerando. Una vez que el sistema se queda congelado, la temperatura ficticia alcanza un valor constante, que llamaremos $T_f(0)$. En la Tabla 5.2 se muestran los valores de $T_f(0)$ para las distintas velocidades de enfriamiento, distinguiendo entre el valor obtenido a partir de la energía y del número medio de enlaces.

En la Figura 5.6 hemos representado $T_f(0)$ en función del logaritmo de la velocidad de enfriamiento. Aunque los valores que se obtienen a partir de la energía media y del número medio de enlaces son ligeramente distintos, los dos muestran un comportamiento análogo respecto de la velocidad de enfriamiento. Además, la diferencia entre ambos valores parece disminuir conforme disminuye r . Esto puede explicarse teniendo en cuenta que cuanto menor es la velocidad de enfriamiento, más abrupta es la transición vítrea, y, en consecuencia, más próxima estará la estructura en que queda congelado el sistema a una de equilibrio.

Por último, en la Figura 5.7 hemos representado la energía media de nuestro sistema cuando lo sometemos a un enfriamiento, seguido de un calen-

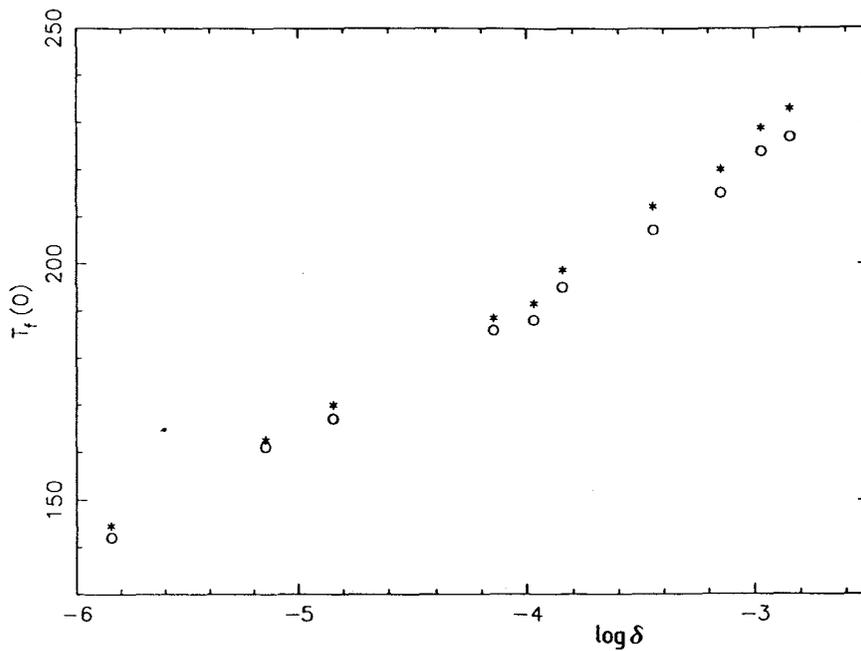


Figura 5.6: Valores finales de la temperatura ficticia del BF en función del logaritmo de la velocidad de enfriamiento. Los círculos son los valores obtenidos a partir de la energía, y los asteriscos a partir del número medio de enlaces.

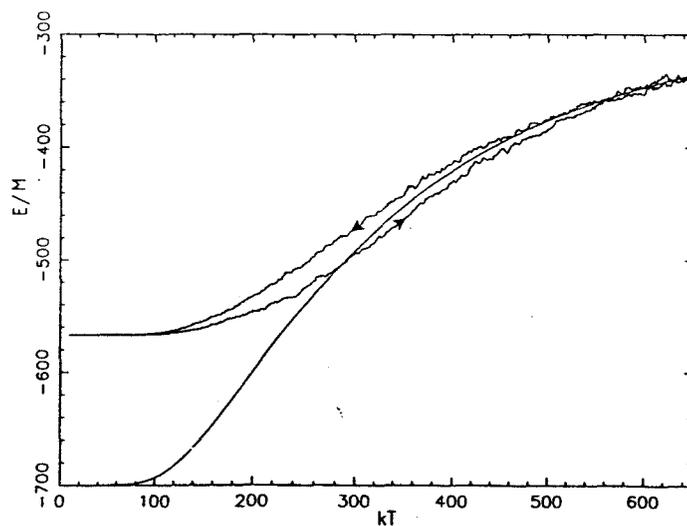


Figura 5.7: Histéresis exhibida por el sistema al ser enfriado con una velocidad de enfriamiento $r = 1$ y luego calentado con la misma velocidad.

tamiento con la misma velocidad (concretamente, $r = 1$ en el experimento mostrado en la Figura). Puede observarse que, al igual que ocurre en los vidrios reales, el sistema presenta un fenómeno de histéresis, consecuencia de la no linealidad de la relajación del material. Otra característica también encontrada con generalidad en los vidrios reales es que en el calentamiento a partir del estado vítreo, el sistema cruza la curva de equilibrio, tendiendo luego a ésta por debajo. La generalidad de este resultado en sistemas descritos mediante ecuaciones maestras ha sido discutida recientemente por J.J. Brey y A. Prados [62].

En conclusión, el modelo de fluido reticular con enlaces presenta al ser enfriado de forma continua un fenómeno análogo a la transición vítrea de laboratorio, con una temperatura de transición que depende de la velocidad de enfriamiento, siendo menor cuanto menor es ésta. También las propiedades residuales del sistema dependen de la velocidad de enfriamiento, siendo esta dependencia de tipo potencial. Se observan además fenómenos de histéresis cuando el sistema es sucesivamente enfriado y calentado. Todo ello nos permite afirmar que el comportamiento del modelo bajo un enfriamiento continuo es similar al de los vidrios reales.

5.5 Respuesta lineal.

La respuesta en energía a una perturbación de temperatura viene dada, en un sistema a volumen constante, por la función de correlación:

$$\phi(t) = \frac{\langle E(t)E(0) \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} \quad (5.23)$$

Recordemos que en el Apéndice C presentamos una prueba de esta propiedad. En esta expresión, los corchetes angulares indican promedio de equilibrio a la temperatura considerada. Por definición, $\phi(0) = 1$.

Estamos interesados en estudiar $\phi(t)$ en un intervalo de temperaturas suficientemente amplio, a fin de determinar si la respuesta lineal del sistema presenta las características de los líquidos subenfriados. En todos las simulaciones hemos considerado como configuración inicial la correspondiente

a $\beta = -\infty$, realizando a continuación un enfriamiento instantáneo hasta la temperatura de interés. Dejamos entonces evolucionar el sistema hasta alcanzar el equilibrio, y comenzamos a evaluar $\phi(t)$.

El intervalo de temperaturas considerado ha sido $225 \leq k_B T \leq 1000$, y hemos utilizado en la simulación un sistema compuesto por 200 nudos y 100 partículas, asegurándonos de que no hay influencia del tamaño finito del sistema sobre la función de correlación obtenida. Para ello, se ha duplicado, e incluso multiplicado por 5 en algunos casos, el tamaño del sistema, y se ha verificado que la función de correlación no varía. Asimismo, hemos promediado la evolución del sistema sobre un total de 500 trayectorias para suavizar las fluctuaciones. La simulación ha requerido del orden de 30 horas de CPU del CONVEX-220 para las temperaturas más bajas estudiadas.

En todo el rango de temperaturas estudiado se observa que $\phi(t)$ decae monótonamente a cero desde el valor inicial $\phi(0) = 1$. En general, se encuentra que la función de correlación tiene un comportamiento distinto en las primeras etapas de la relajación (hasta $\phi \sim 0.3$) y en la parte final (desde $\phi \sim 0.3$ en adelante). Esa parte final de la relajación puede ajustarse bastante bien por una función tipo KWW:

$$\phi(t) = \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_w} \right)^\gamma \right\}, \quad (5.24)$$

con unos parámetros γ y τ_w que dependen de la temperatura. El exponente γ se encuentra en todos los casos estudiados en el intervalo $0.25 \leq \gamma \leq 0.4$. Ello implica que la parte final de la relajación viene caracterizada por un espectro muy amplio de tiempos de relajación, ya que recordemos que dicho parámetro se relaciona con la anchura del espectro de tiempos de relajación del sistema [9]. Además, esta parte se vuelve más y más lenta conforme disminuye la temperatura, lo que provoca que el tiempo medio de relajación del sistema se vuelva muy grande para temperaturas bajas. En la Figura 5.8 hemos representado el $\ln(-\ln \phi(t))$ frente al $\ln t$ para $k_B T = 350$, para la parte final de la relajación. Los puntos son el resultado de la simulación y la línea continua la KWW de mejor ajuste. Los parámetros del ajuste son $\gamma = 0.338$ y $\tau_w = 12.585$. En la Figura 5.9 hemos representado $\phi(t)$ frente a t para esa misma temperatura, correspondiendo de nuevo los puntos a la simulación y la línea continua a la KWW de mejor ajuste. Como puede comprobarse, la

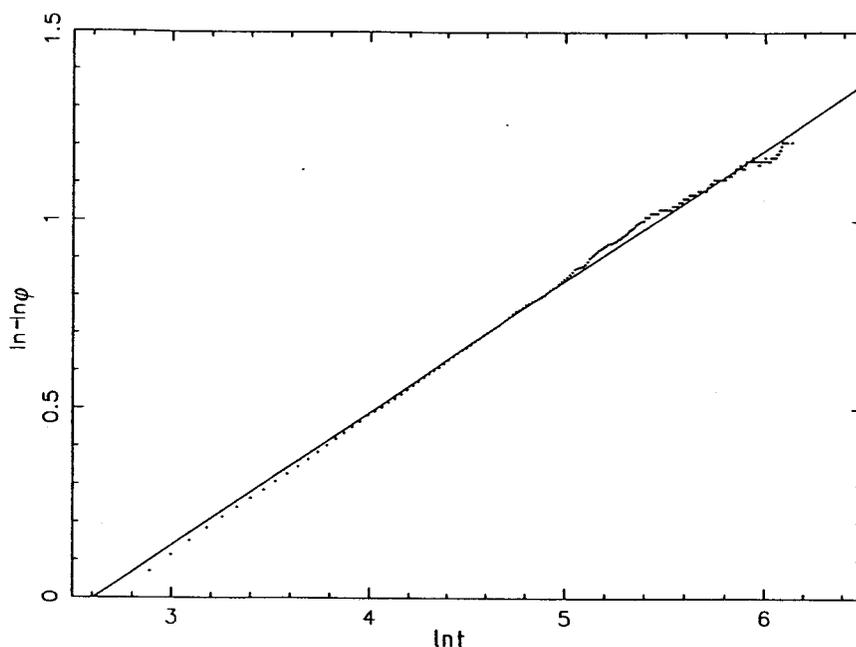


Figura 5.8: Ajuste a una KWW de la función de relajación para $k_B T = 350$.

KWW reproduce bastante bien el comportamiento del sistema para tiempos grandes.

Aunque la Figura 5.9 parece indicar que la KWW describe adecuadamente también el comportamiento para tiempos cortos (hasta que la función de correlación ha decaído hasta valores del orden de 0.3), ello es consecuencia de la escala utilizada. En la Figura 5.10 hemos representado de nuevo $\phi(t)$, pero centrándonos en la parte inicial de la relajación. Puede verse que la función de relajación del sistema (puntos) queda por encima de la KWW (línea continua), siendo éste un fenómeno que se observa a todas las temperaturas estudiadas. Si se hace una representación del $\ln(-\ln \phi(t))$ frente al $\ln t$ en esta primera parte de la relajación se obtiene una curva cuya pendiente disminuye conforme aumenta el tiempo, hasta alcanzar el valor de tiempos largos. Esto parece indicar que se produce una transición desde un comportamiento exponencial inicial a un comportamiento KWW para tiempos largos. Este hecho está de acuerdo con estudios teóricos acerca de la relajación de sistemas con espectros anchos de tiempos de relajación [9]. Sería interesante determinar si para tiempos muy grandes el comportamiento del sistema vuelve a hacerse exponencial, aunque caracterizado por un tiempo de relajación muy grande, pero la precisión de nuestra simulación y el efecto de las fluctuaciones no lo permiten.

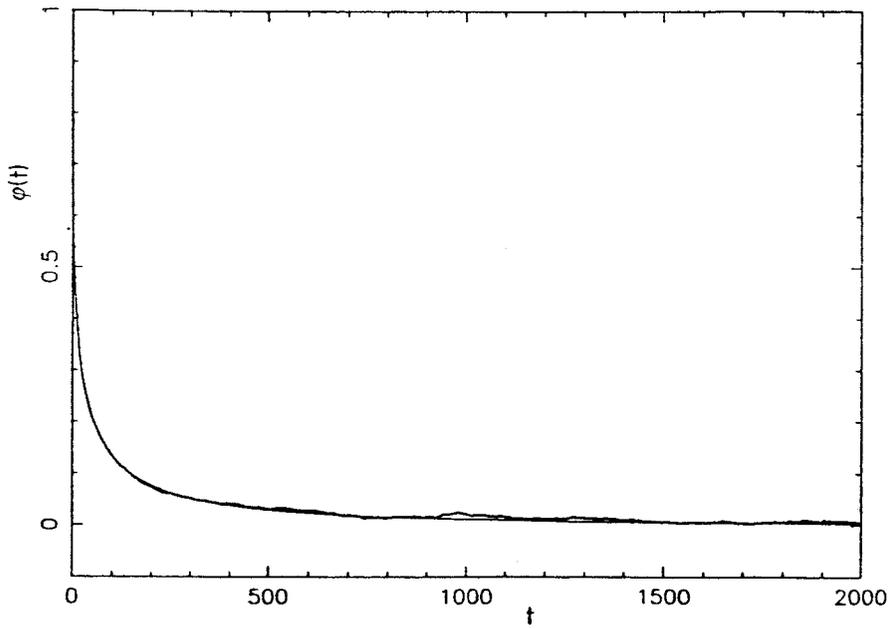


Figura 5.9: Comparación entre la función de relajación obtenida con la simulación y la KWW de mejor ajuste para $k_B T = 350$.

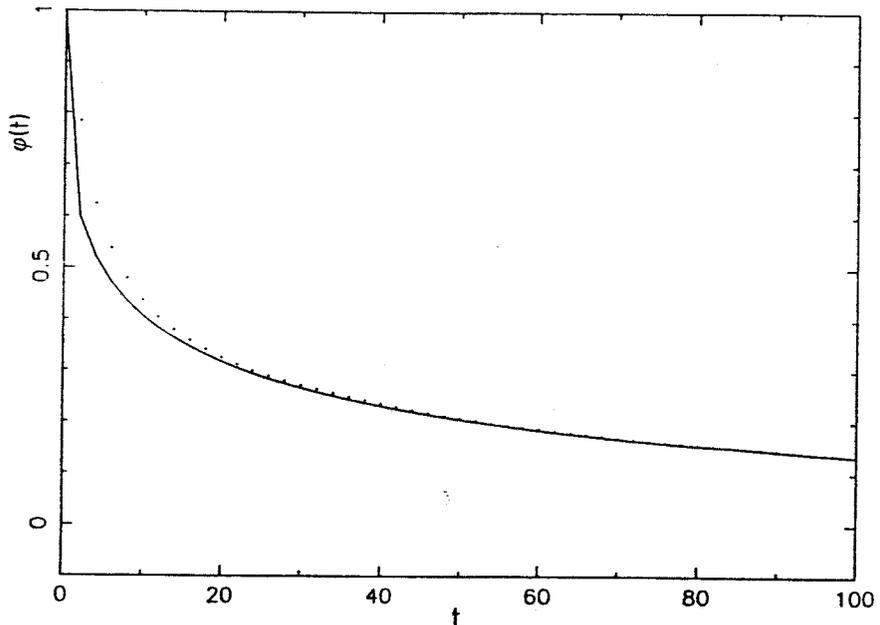


Figura 5.10: Lo mismo que la Figura 5.9, pero para la primera parte de la relajación.

$k_B T$	γ	τ_w	$\langle \tau \rangle$
1000	0.395	1.127	4.891
750	0.350	1.211	7.430
650	0.257	0.516	12.410
500	0.339	2.892	17.258
450	0.302	3.360	31.088
400	0.291	4.353	42.340
350	0.338	12.585	71.452
300	0.332	31.844	182.531
275	0.360	61.525	272.123
250	0.366	134.106	575.453
225	0.412	425.557	1201.557

Tabla 5.3: *Parámetros de la KWW de mejor ajuste de la función de correlación para tiempos largos y tiempo medio de relajación.*

Hemos de señalar que la zona de ajuste de la KWW depende de la temperatura considerada. Así, para las temperaturas más altas, sólo la etapa final de la relajación (valores de $\phi(t)$ menores que 0.1) se ajusta a la KWW. Por el contrario, para las temperaturas más bajas ($k_B T \leq 300$), $\phi(t)$ puede ajustarse por una KWW a partir de valores del orden de 0.5. Ello quiere decir que la zona de ajuste a una KWW se hace más ancha, involucra a un intervalo más significativo de la relajación del sistema, cuanto menor es la temperatura.

Dado el decaimiento monótono de $\phi(t)$, podemos definir un tiempo medio de relajación como:

$$\langle \tau \rangle = \int_0^{\infty} dt \phi(t). \quad (5.25)$$

En la Tabla 5.3 damos los valores de γ , τ_w y $\langle \tau \rangle$ para los distintos valores de la temperatura a los que se ha estudiado la relajación.

Al evaluar el tiempo medio de relajación, el procedimiento que hemos seguido para todas las temperaturas ha sido igual al utilizado en el modelo de Ising facilitado. Hemos integrado numéricamente el resultado de la simu-

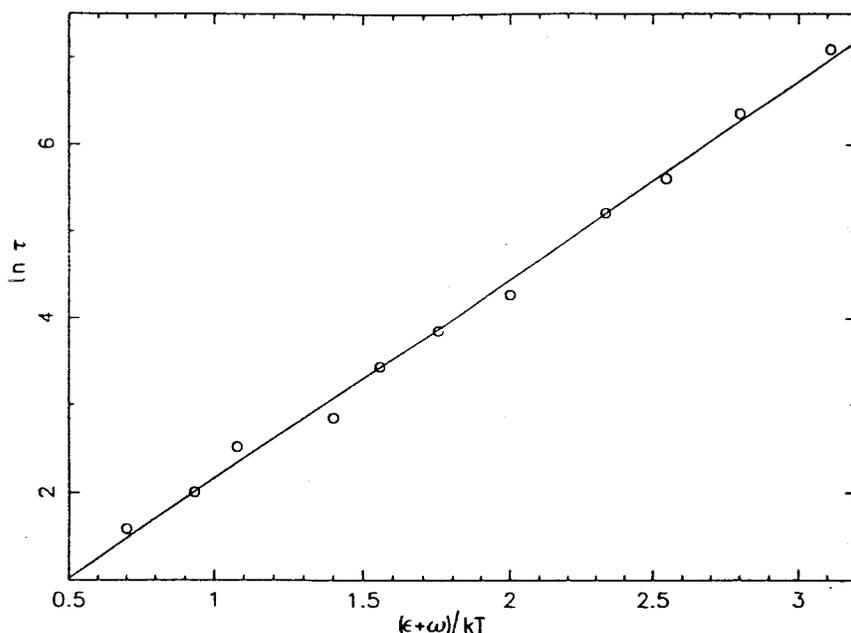


Figura 5.11: Dependencia respecto de la temperatura del tiempo medio de relajación.

lación para tiempos cortos, y el resto del decaimiento lo hemos aproximado por la KWW cuyos parámetros se dan en la Tabla 5.3. Evidentemente, esto implica hacer la hipótesis de que el sistema presenta un decaimiento KWW hasta tiempo infinito, y no tendrá la tendencia al comportamiento exponencial de que hablábamos antes. En cualquier caso, dado que ese cambio de régimen no podría observarse nunca con los datos de simulación (por ejemplo, en nuestro caso eso ocurriría para valores de ϕ menores que 10^{-3}), ésta nos ha parecido una forma correcta de evaluar $\langle \tau \rangle$. Para las temperaturas más altas, la contribución de la cola al tiempo medio de relajación es pequeño, pero esta contribución se vuelve más importante conforme disminuye la temperatura. Así, por ejemplo, para $k_B T = 1000$, $\langle \tau \rangle = 4.891$, y la contribución de la primera parte de la relajación (hasta $\phi(t) \sim 0.1$) es de 3.143, es decir, un 64% del total. En cambio, para $k_B T = 275$, en que $\langle \tau \rangle = 272.123$, la primera parte de la relajación tiene una contribución al tiempo medio de relajación igual a 82.554, un 30% del total. Por tanto, conforme bajamos la temperatura, las etapas finales de la relajación se vuelven más relevantes.

En la Figura 5.11 hemos representado $\ln \langle \tau \rangle$ frente a $(\epsilon + \omega)/k_B T$. Los puntos obtenidos ajustan bastante bien a una recta, lo que implica que el tiempo medio de relajación tiene un comportamiento tipo Arrhenius, y viene

representado por:

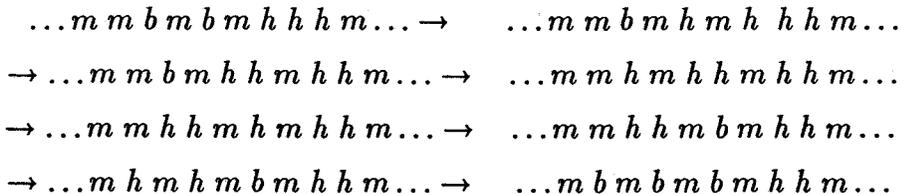
$$\langle \tau \rangle = \tau_1 e^{-\frac{E_A}{k_B T}}, \quad (5.26)$$

con $\tau_1 = 0.891$ y $E_A = (2.279 \pm 0.052)(\varepsilon + \omega)$. Por tanto, la dependencia del tiempo medio de relajación del BF respecto de la temperatura es de la del tipo exhibido por los vidrios fuertes [8], lo que en cierta manera es satisfactorio, ya que, como dijimos, este modelo debe ser adecuado para describir los vidrios iónicos, que tienen precisamente una dependencia tipo Arrhenius respecto de la temperatura.

El parámetro E_A de la ecuación (5.26) es la energía media de activación del sistema. Es interesante relacionar esta barrera con alguna barrera energética característica de la relajación del sistema. Se comprueba que, con muy buena aproximación, el valor dado arriba corresponde a

$$E_A \simeq 2(\varepsilon + \omega) + \varepsilon. \quad (5.27)$$

Este resultado puede entenderse teniendo en cuenta que, a temperaturas inferiores a $k_B T \sim 500$, la concentración de enlaces es bastante alta, y parece entonces que el proceso relevante para la relajación del sistema es la eliminación sucesiva de dos enlaces y una pareja de partículas. Un ejemplo de proceso de esta clase es el siguiente:



Se trata, pues, de la difusión de huecos sobre distancias que involucran por término medio dos enlaces hasta alcanzar una pareja de partículas.

Hemos analizado asimismo si el tiempo medio de relajación del BF obedece la ecuación de Adam y Gibbs. En la Figura 5.12 hemos representado $\ln \langle \tau \rangle$ frente a $1/T S$, encontrándose que el comportamiento del sistema se

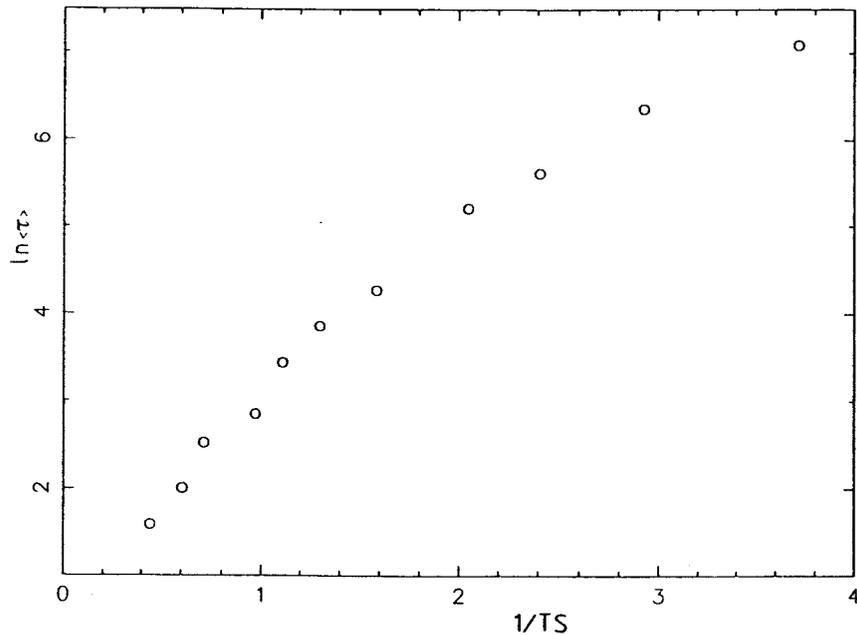


Figura 5.12: Ajuste a la expresión de Adam y Gibbs del tiempo medio de relajación.

desvía significativamente del propuesto por Adam y Gibbs. Resulta evidente de la Figura que si, utilizando la expresión de Adam y Gibbs, extrapoláramos el valor del tiempo medio de relajación del sistema a temperaturas bajas a partir de los que se obtienen a temperaturas altas, estaríamos sobreestimándolo significativamente.

Queremos hacer una llamada de atención respecto a los resultados presentados en la referencia [30] y los que hemos presentado aquí en relación a los tiempos medios de relajación del sistema. En dicha referencia, los tiempos medios de relajación se obtuvieron integrando la KWW que ajustaba mejor la relajación del sistema para todo tiempo, de acuerdo con lo que suele hacerse en el contexto de la relajación de vidrios. Aquí, sin embargo, hemos optado por integrar numéricamente el resultado de la simulación para tiempos cortos, y utilizar la KWW únicamente para evaluar la cola de la función de correlación. Como puede verse comparando ambos resultados, los métodos no son en absoluto equivalentes, pero el que hemos utilizado aquí nos parece más adecuado por recoger más exactamente lo que se observa en la simulación.

5.6 Aproximación de clusters.

Vamos a utilizar, al igual que hicimos en el modelo de Ising facilitado, la aproximación de clusters para describir la relajación del sistema. Como ya indicamos allí, dicha aproximación debe funcionar si los mecanismos que gobiernan la relajación del sistema son tales que pueden despreciarse las correlaciones de largo alcance. A diferencia del modelo de Ising facilitado, y dadas las características de las interacciones del BF (concretamente, de la posibilidad de enlaces), no consideraremos la aproximación de sitios, pasando directamente a estudiar la de pares.

5.6.1 Aproximación de pares.

Describiremos la dinámica del sistema en función de las concentraciones de pares del mismo, y utilizaremos la notación:

- N_{mm} : número de pares de partículas.
- N_{mh} : número de pares partícula-hueco.
- N_{mb} : número de pares partícula-enlace.
- N_{hh} : número de pares hueco-hueco.

Por definición del sistema, se cumple que $N_{bb} = N_{bh} = 0$. Además, al evaluar el número de pares no es relevante el orden en la red, es decir, es lo mismo la secuencia hueco-partícula que la partícula-hueco, y análogamente en el caso de pares partícula- enlace. Con esto, es evidente que

$$N_{mm} + N_{mh} + N_{mb} + N_{hh} = N . \quad (5.28)$$

Sea N_α el número de sitios ocupados por la especie α (partícula, hueco o enlace). Se cumple que

$$\begin{aligned}
N_m &= N_{mm} + \frac{N_{mh}}{2} + \frac{N_{mb}}{2}, \\
N_b &= \frac{N_{mb}}{2}, \\
N_h &= N_{hh} + \frac{N_{mh}}{2}.
\end{aligned} \tag{5.29}$$

Si llamamos x_α a la concentración de la especie α , y $x_{\alpha\beta}$ a la de parejas $\alpha\beta$,

$$x_\alpha = \frac{N_\alpha}{N} \qquad x_{\alpha\beta} = \frac{N_{\alpha\beta}}{N},$$

podemos escribir las relaciones (5.29) en la forma genérica:

$$x_\alpha = x_{\alpha\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha} x_{\alpha\beta}. \tag{5.30}$$

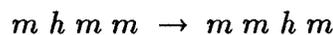
Supongamos que un sitio i de la red está ocupado por la especie α . La probabilidad condicional de que uno dado de sus próximos vecinos esté ocupado también por la misma especie α es

$$p(i \pm 1 = \alpha | i = \alpha) = \frac{x_{\alpha\alpha}}{x_\alpha}, \tag{5.31}$$

y, de la misma forma, la probabilidad de que esté ocupado por la especie $\beta \neq \alpha$ es

$$p(i \pm 1 = \beta | i = \alpha) = \frac{1}{2} \frac{x_{\alpha\beta}}{x_\alpha}. \tag{5.32}$$

En la Tabla 5.4 se detallan los procesos que contribuyen a la variación del número de pares del sistema, así como su número y la velocidad con la que ocurren. Nótese que procesos tales como



Proceso	Velocidad	Número	ΔN_{mm}	ΔN_{mb}	ΔN_{mh}	ΔN_{hh}
$mhm \rightarrow mbm$	$W(-\varepsilon - \omega)$	$\frac{N_{mh}x_{mh}}{4x_h}$	0	+2	-2	0
$mhm \rightarrow mm$	$W(-p - \varepsilon)$	$\frac{N_{mh}x_{mh}}{4x_h}$	+1	0	-2	0
$mbm \rightarrow mhm$	$W(\varepsilon + \omega)$	$\frac{N_{mb}x_{mb}}{4x_b}$	0	-2	+2	-1
$hhmm \rightarrow hmhm$	$W(\varepsilon)$	$\frac{N_{hh}x_{mh}x_{mm}}{x_h}$	-1	0	+2	-1
$mmhh \rightarrow mhmh$	$W(\varepsilon)$	$\frac{N_{hh}x_{mh}x_{mm}}{x_h}$	-1	0	+2	-1
$mhmh \rightarrow mmhh$	$W(-\varepsilon)$	$\frac{N_{mh}x_{mh}^2}{4x_h}$	+1	0	-2	+1
$hmhm \rightarrow hhmm$	$W(-\varepsilon)$	$\frac{N_{mh}x_{mh}^2}{4x_h}$	+1	0	-2	+1

Tabla 5.4: *Procesos que contribuyen a la variación de número de pares del sistema*

no cambian ninguno de los números de pares del sistema y, por tanto, no son relevantes en esta aproximación. Esta es una diferencia importante respecto del caso del modelo de Ising facilitado: allí todos los procesos que pueden ocurrir en el sistema cambiaban la concentración de especies y la de pares, y eran considerados por la aproximación correspondiente. La aproximación sólo cambiaba la forma de contar esos procesos. En el caso del BF hay procesos que no cambian la concentración de pares, y, por tanto, no son tenidos en cuenta por esa aproximación. De hecho, el considerar clusters más grandes de partículas aumenta el número de procesos que son considerados al estudiar la evolución del sistema.

En la Tabla 5.4 hemos utilizado la notación:

$$W(x) = \frac{1}{2\tau_0} \left[1 - \tanh \frac{x}{2k_B T} \right]. \quad (5.33)$$

Resulta entonces que, en esta aproximación, las ecuaciones que gobiernan la evolución del sistema son

$$\frac{dx_{mm}}{dt} = -W(\varepsilon) \frac{x_{mm}x_{mh}x_{hh}}{x_m x_h} + \frac{1}{4} W(-\varepsilon) \frac{x_{mh}^3}{x_m x_h}, \quad (5.34)$$

$$\frac{dx_{mb}}{dt} = W(-\varepsilon - \omega) \frac{x_{mh}^2}{x_h} - W(\varepsilon + \omega) x_{mb}, \quad (5.35)$$

$$\frac{dx_{mh}}{dt} = -\frac{d}{dt} (2x_{mm} + x_{mb}), \quad (5.36)$$

$$\frac{dx_{hh}}{dt} = \frac{dx_{mm}}{dt}. \quad (5.37)$$

Las concentraciones de pares no son independientes, sino que cumplen las relaciones:

$$x_{mm} + \frac{x_{mh}}{2} + \frac{x_{mb}}{2} = x_m, \quad (5.38)$$

y

$$x_m + x_b + x_h = x_{mm} + x_{mh} + x_{mb} + x_{hh} = 1. \quad (5.39)$$

Como tanto el número de partículas como el de sitios es constante en nuestro modelo, sólo dos de las ecuaciones de evolución son independientes. Las otras dos pueden expresarse como combinación lineal de ellas.

La solución estacionaria de las ecuaciones de evolución debe coincidir con la de equilibrio. Veamos que esto es así.

5.6.2 Solución estacionaria.

La solución estacionaria de la aproximación de pares se obtiene igualando a cero las derivadas temporales de los $x_{\alpha\beta}$. Como sólo las dos primeras son independientes, la solución estacionaria viene dada por

$$4W(\varepsilon)x_{mm}x_{hh} = W(-\varepsilon)x_{mh}^2, \quad (5.40)$$

$$W(-\varepsilon - \omega)x_{mh}^2x_b = W(\varepsilon + \omega)x_{mb}^2x_h . \quad (5.41)$$

Las leyes de conservación del número de sitios y de partículas nos permiten eliminar las variables x_{mh} y x_{hh} , mediante

$$x_h = 1 - x_m - \frac{x_{mb}}{2} , \quad (5.42)$$

$$x_b = \frac{x_{mb}}{2} , \quad (5.43)$$

$$x_{mh} = 2x_m - 2x_{mm} - x_{mb} , \quad (5.44)$$

$$x_{hh} = 1 - 2x_m + x_{mm} . \quad (5.45)$$

Además, a partir de la expresión de $W(x)$ se sigue que

$$\frac{W(-\varepsilon)}{W(\varepsilon)} = e^{\beta\varepsilon} = A \quad \frac{W(-\varepsilon - \omega)}{W(\varepsilon + \omega)} = e^{\beta(\varepsilon + \omega)} = AD ,$$

con lo que podemos reescribir las ecuaciones (5.40) y (5.41) en la forma

$$4x_{mm}(1 - 2x_m + x_{mm}) = A(2x_m - 2x_{mm} - x_{mb})^2 , \quad (5.46)$$

$$AD(2x_m - 2x_{mm} - x_{mb})^2 = x_{mb}(2 - 2x_m - x_{mb}) . \quad (5.47)$$

Vamos a demostrar que la solución exacta de equilibrio de nuestro problema cumple estas mismas ecuaciones. A partir de las ecuaciones (5.10), (5.11) y (5.13) podemos escribir

$$x_b = \frac{x_{mb}}{2} = x_m \frac{ADJ^{-1}}{ADJ^{-1} + A + (J - 1)^{-1}} , \quad (5.48)$$

$$x_{mm} = x_m \frac{A}{ADJ^{-1} + A + (J - 1)^{-1}} , \quad (5.49)$$

$$n = 1 + \frac{ADJ^{-1} + J(J-1)^{-2}}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}}, \quad (5.50)$$

Nótese que aquí tenemos tres ecuaciones, mientras que en la aproximación de pares teníamos sólo dos. Ello se debe a que aquí tenemos una variable extra, J , siendo necesaria la ecuación (5.50) para eliminarla. Veamos cómo, combinando estas expresiones de forma adecuada, reobtenemos para x_{mm} y x_{mb} las mismas relaciones que predice la aproximación de pares. A partir de las ecuaciones (5.48) y (5.50) se tiene

$$\frac{1}{x_m} = 1 + \frac{x_{mb}}{2x_m} + \frac{x_{mb}}{2x_m} \frac{J(J-1)^{-2}}{ADJ^{-1}}, \quad (5.51)$$

y a partir de las ecuaciones (5.48) y (5.49),

$$J = 2D \frac{x_{mm}}{x_{mb}}. \quad (5.52)$$

Sustituyendo la expresión de J dada por (5.52) en (5.51) resulta

$$A(2Dx_{mm} - x_{mb})^2(2 - 2x_m - x_{mb}) = 4Dx_{mm}^2 x_{mb}. \quad (5.53)$$

Por otro lado, a partir de (5.48) y (5.52) se llega a que

$$A \left(x_m - x_{mm} - \frac{x_{mb}}{2} \right) (2Dx_{mm} - x_{mb}) = x_{mm} x_{mb}, \quad (5.54)$$

y combinando (5.53) con (5.54) se deriva fácilmente la relación

$$AD(2x_m - x_{mm} - x_{mb})^2 = x_{mb}(2 - 2x_m - x_{mb}) \quad (5.55)$$

que coincide con (5.47). Si, por otro lado, dividimos las ecuaciones (5.53) y (5.54) se obtiene

$$4Dx_{mm} = \frac{(2Dx_{mm} - x_{mb})(2 - 2x_m - x_{mb})}{x_m - x_{mm} - \frac{x_{mb}}{2}} \quad (5.56)$$

Quitando denominadores y reagrupando adecuadamente los términos se llega a

$$4x_{mm}(1 - 2x_m + x_{mm}) = A(2x_m - 2x_{mm} - x_{mb})^2, \quad (5.57)$$

que es idéntica a la ecuación (5.46).

Es decir, la solución estacionaria de la aproximación de pares cumple las mismas ecuaciones que la solución de equilibrio. Ello nos permite concluir que ambas son idénticas.

En el caso concreto de $x_m = 0.5$, que es el que nos interesa, la solución estacionaria toma la forma

$$x_{mm}^s = \frac{1}{2} \frac{A + \sqrt{A}}{1 + 2\sqrt{A} + A + AD}, \quad (5.58)$$

$$x_{mb}^s = \frac{AD}{1 + 2\sqrt{A} + A + AD}, \quad (5.59)$$

donde hemos puesto el superíndice s para resaltar que se trata de la solución estacionaria. Las concentraciones x_{hh}^s y x_{mh}^s se obtienen a partir de x_{mm}^s y x_{mb}^s mediante las relaciones (5.44) y (5.45).

5.6.3 Respuesta lineal.

Para estudiar la respuesta lineal de nuestro sistema en la aproximación de pares, vamos a linealizar las ecuaciones de evolución en dicha aproximación en torno al equilibrio. Para ello, definimos $u(t)$ y $v(t)$ a partir de:

$$\begin{aligned} x_{mm}(t) &= x_{mm}^s + \gamma u(t) \\ x_{mb}(t) &= x_{mb}^s + \gamma v(t), \end{aligned} \quad (5.60)$$

siendo γ un parámetro que introducimos por conveniencia. Sustituyendo las expresiones anteriores en las ecuaciones de evolución de x_{mm} y x_{mb} , y

quedándonos con los términos lineales en γ , resultan las siguientes ecuaciones diferenciales para $u(t)$ y $v(t)$

$$\begin{aligned}\frac{du(t)}{dt} &= a_{11}u(t) + a_{12}v(t) \\ \frac{dv(t)}{dt} &= a_{21}u(t) + a_{22}v(t),\end{aligned}\tag{5.61}$$

donde los coeficientes a_{ij} dependen de la temperatura, y vienen dados por

$$\begin{aligned}a_{11} &= \frac{-4(A + \sqrt{A})}{1 + 2\sqrt{A} + 2A + 2A\sqrt{A} + A^2 + AD(1 + A)} \\ a_{12} &= \frac{-2A}{1 + 2\sqrt{A} + 2A + 2A\sqrt{A} + A^2 + AD(1 + A)} \\ a_{21} &= \frac{-4AD}{1 + \sqrt{A} + AD + AD\sqrt{A}} \\ a_{22} &= \frac{1 + 2\sqrt{A} + A + AD(1 + 2\sqrt{A})}{1 + \sqrt{A} + AD + AD\sqrt{A}}.\end{aligned}\tag{5.62}$$

Para resolver el sistema (5.61) tenemos que estudiar el problema de autovalores y autovectores de la matriz $\mathcal{A} = \{a_{ij}\}$:

$$\mathcal{A} \cdot \underline{n} = \lambda \underline{n}.\tag{5.63}$$

Esto lo hemos hecho numéricamente para cada temperatura, utilizando el paquete Mathematica, ya que no es posible encontrar una expresión analítica sencilla de los autovalores y autovectores de la matriz \mathcal{A} en función de la temperatura. Una vez que tenemos resuelto el problema de autovalores y autovectores a una temperatura dada, $u(t)$ y $v(t)$ vienen dados por

$$\begin{aligned}u(t) &= c_1 n_{1,1} e^{\lambda_1 t} + c_2 n_{2,1} e^{\lambda_2 t} \\ v(t) &= c_1 n_{1,2} e^{\lambda_1 t} + c_2 n_{2,2} e^{\lambda_2 t},\end{aligned}\tag{5.64}$$

donde las constantes c_1 y c_2 han de determinarse a partir de las condiciones iniciales. Como condición inicial hemos de considerar las concentraciones de equilibrio a una temperatura ligeramente distinta de la inicial, es decir,

$$\begin{aligned}x_{mm}(0) &= x_{mm}^s(T + \gamma) \\x_{mb}(0) &= x_{mb}^s(T + \gamma).\end{aligned}\tag{5.65}$$

Introduciendo una perturbación de este tipo en las expresiones de equilibrio y quedándonos únicamente con los términos lineales en la perturbación resulta

$$\begin{aligned}x_{mm}(0) &= x_{mm}^s + \frac{\gamma}{4} \frac{1 + 2\sqrt{A} + A - A^{1+\mu}(1 + 2\mu + 2\mu\sqrt{A})}{\sqrt{A}(1 + 2\sqrt{A} + A + A^{1+\mu})^2} \\x_{mb}(0) &= x_{mb}^s + \gamma \frac{A^\mu(1 + \mu + A\mu) + A^\mu\sqrt{A}(1 + 2\mu)}{(1 + 2\sqrt{A} + A + A^{1+\mu})^2},\end{aligned}\tag{5.66}$$

donde hemos introducido el parámetro

$$\mu = \frac{\omega}{\varepsilon}.\tag{5.67}$$

Una vez que tenemos las condiciones iniciales, podemos calcular c_1 y c_2 , y, por tanto, $u(t)$ y $v(t)$. Estamos interesados en la respuesta en energía a una perturbación de temperatura, ya que, tal y como se demuestra en el Apéndice C, esta función respuesta es igual a la función de correlación que obtuvimos en la simulación de Monte Carlo. La energía por sitio en el sistema en el instante t es

$$e(t) = -\varepsilon x_{mm} - (\varepsilon + \omega) \frac{x_{mb}}{2}\tag{5.68}$$

o, en función de $u(t)$ y $v(t)$,

$$e(t) = e^s - (\varepsilon + \omega) \frac{v(t)}{2} - \varepsilon u(t).\tag{5.69}$$

La función respuesta normalizada es, por definición,

$$\phi(t) = \frac{e(t) - e^s}{e(0) - e^s} = \frac{2u(t) + (1 + \mu)v(t)}{2u(0) + (1 + \mu)v(0)}, \quad (5.70)$$

y, dado que $u(t)$ y $v(t)$ son combinación de dos exponenciales, $\phi(t)$ también lo será:

$$\phi(t) = \alpha_1 e^{\lambda_1 t} + \alpha_2 e^{\lambda_2 t}. \quad (5.71)$$

Concretamente, el tiempo medio de relajación vendrá dado por

$$\langle \tau \rangle = \int_0^\infty \phi(t) dt = \frac{\alpha_1}{|\lambda_1|} + \frac{\alpha_2}{|\lambda_2|}, \quad (5.72)$$

donde hemos tenido en cuenta que, para que el sistema relaje, los λ_i deben ser negativos, como de hecho ocurre a todas las temperaturas consideradas. En la Tabla 5.5 damos los valores de α_1 , α_2 , λ_1 , λ_2 y $\langle \tau \rangle$ para distintas temperaturas.

La aproximación de pares, por tanto, predice una función respuesta que viene dada por la superposición de dos exponenciales caracterizadas por los tiempos de relajación $\tau_1 = 1/|\lambda_1|$ y $\tau_2 = 1/|\lambda_2|$. Para tiempos mayores que el mayor de τ_1 y τ_2 , el decaimiento será prácticamente exponencial, y lo mismo ocurrirá para tiempos muy cortos. Es decir, si llamamos $\tau_m = \min(\tau_1, \tau_2)$ y $\tau_M = \max(\tau_1, \tau_2)$, existe una primera parte de la relajación, para $t \ll \tau_m$, en la que el decaimiento es una exponencial de tiempo característico τ_m , y una parte final, para $t \gg \tau_M$, en que el decaimiento vuelve a ser exponencial, pero con el tiempo característico τ_M . Entre esos dos extremos, hay un intervalo de tiempo en que el sistema pasa de un comportamiento al otro. Como señalamos en su momento, los resultados de la simulación indican que la parte inicial de la relajación puede ser exponencial, pero en ningún caso se observa la vuelta a un comportamiento exponencial para tiempos muy largos. La cola de la función de relajación se ajustaba siempre bien por una KWW con un valor relativamente pequeño del exponente γ . En la Figura 5.13 hemos representado la función respuesta prevista por la aproximación de pares (línea continua), y la obtenida en la simulación (círculos)

$k_B T$	α_1	α_2	$ \lambda_1 $	$ \lambda_2 $	$\langle \tau \rangle$
1000	0.625	0.375	0.260	1.206	2.715
500	0.671	0.329	0.162	1.080	4.446
400	0.685	0.315	0.124	1.010	5.836
350	0.693	0.307	0.102	0.960	7.114
300	0.700	0.300	0.078	0.895	9.310
250	0.707	0.293	0.052	0.813	13.957
230	0.710	0.290	0.042	0.775	17.243
200	0.715	0.285	0.028	0.713	26.388
185	0.718	0.282	0.021	0.681	34.768
165	0.725	0.275	0.013	0.635	55.216
150	0.732	0.268	$8.55 \cdot 10^{-3}$	0.601	186.068
140	0.739	0.261	$6.0 \cdot 10^{-3}$	0.577	123.07
120	0.756	0.244	$2.46 \cdot 10^{-3}$	0.527	308.499
110	0.768	0.232	$1.37 \cdot 10^{-3}$	0.500	560.716
100	0.788	0.218	$6.74 \cdot 10^{-4}$	0.470	1157.76

Tabla 5.5: *Resultados de la aproximación de pares para la función respuesta en energía.*

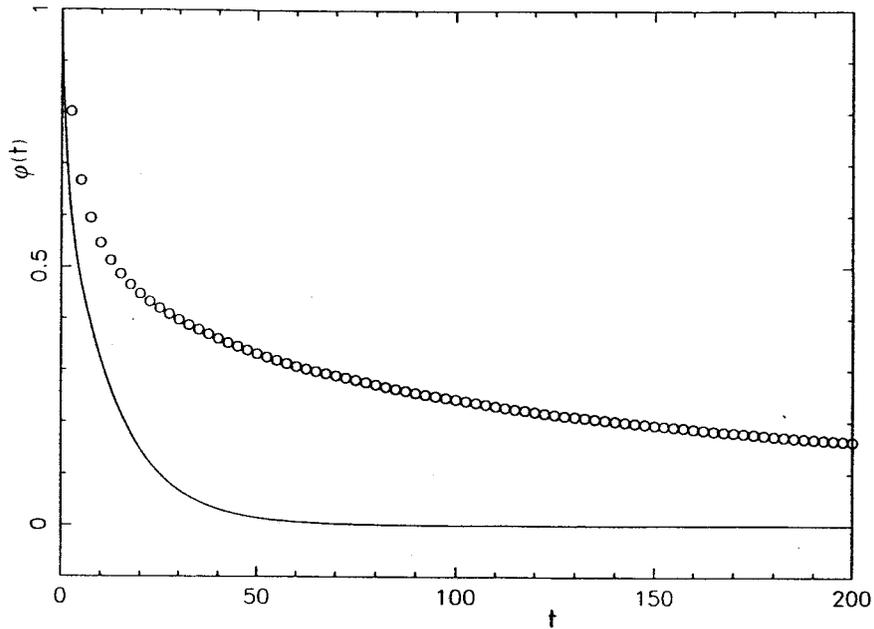


Figura 5.13: Comparación entre la función de relajación obtenida con la aproximación de pares (línea continua) y con la simulación (puntos).

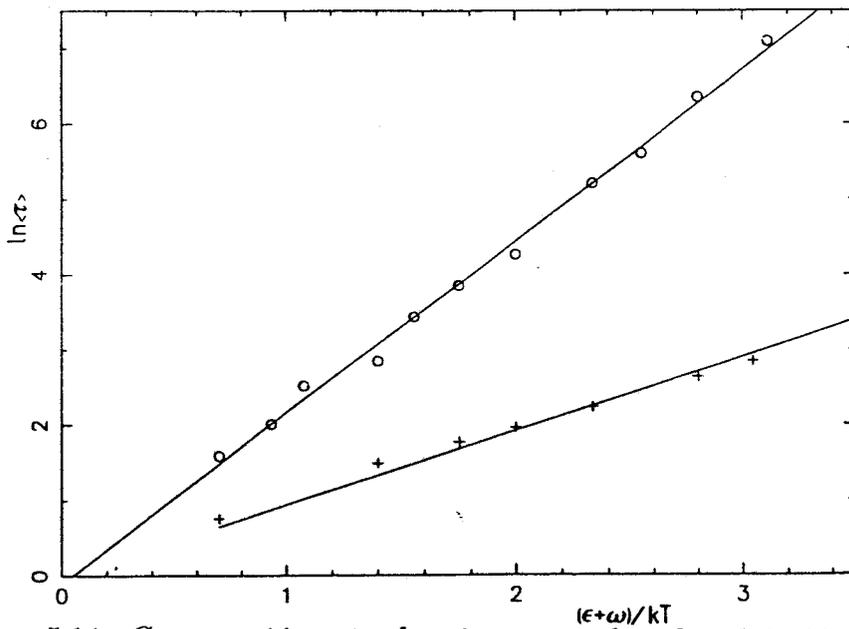


Figura 5.14: Comparación entre los tiempos medios de relajación obtenidos con la aproximación de pares (cruces) y con la simulación (círculos). Las líneas continuas son los ajustes Arrhenius respectivos.

para $k_B T = 300$. El acuerdo entre ambas es bastante malo, decayendo de forma mucho más rápida la función dada por la aproximación de pares.

Aunque la aproximación de pares lleva a una mala descripción del comportamiento de la función de correlación, podría dar una estimación satisfactoria del tiempo medio de relajación, en tanto que éste es una magnitud promedio que, en principio, puede no estar tan influenciada por los detalles de la dinámica. En la Figura (5.14) hemos representado el logaritmo de $\langle \tau \rangle$ obtenido mediante simulación (círculos) y mediante la aproximación de pares (cruces). De nuevo vemos que la aproximación de pares lleva a un decaimiento excesivamente rápido de la función de correlación, ya que, para todas las temperaturas, el valor de $\langle \tau \rangle$ obtenido con la aproximación de pares es menor que el de la simulación. El $\langle \tau \rangle$ que resulta de la aproximación de pares tiene una dependencia de la temperatura tipo Arrhenius, pero caracterizada por una energía de activación $E_A = \varepsilon + \omega$, bastante más pequeña que el valor $E_A = 2(\varepsilon + \omega) + \varepsilon$ que resulta de la simulación.

A fin de entender por qué la aproximación de pares estima tan mal el tiempo medio de relajación, hemos seguido la evolución del sistema después de perturbar su equilibrio con una variación de temperatura. Hemos observado así que una parte muy significativa de la relajación del sistema consiste en la difusión de huecos en grupos de partículas, a fin de crear un enlace donde antes había un par partícula-partícula. La parte difusiva del proceso no es tenida en cuenta por la aproximación de pares, porque no cambia el número de pares del sistema, pero consume una parte importante del tiempo de relajación. Esta parece ser la razón por la que la aproximación de pares subestima de forma significativa el mismo. Además, por el carácter difusivo de estos procesos, parece que sería necesario considerar clusters muy grandes de partículas para describir correctamente la relajación del BF. De hecho, hemos estudiado el sistema incluyendo algunas correlaciones a nivel de tríos, lo que permite describir algunos de los procesos difusivos que no se tenían en cuenta en la aproximación de pares. Sin embargo, los resultados que se obtienen no mejoran de forma significativa los de la aproximación de pares. Ello nos lleva a pensar que las correlaciones de largo alcance son importantes en la relajación del sistema, por lo que la aproximación de clusters a nivel de grupos pequeños de partículas no es adecuada para estudiar el BF a volumen constante.



5.7 Imagen difusiva

Dado que el proceso que parece dominar la relajación del BF a bajas temperaturas es la difusión de huecos, hemos estudiado si los resultados obtenidos para $\langle \tau \rangle$ pueden describirse mediante una descripción en términos de difusión de defectos.

A bajas temperaturas, la concentración de huecos en el sistema es muy pequeña, de forma que podemos tratarlos como “defectos”. Estos defectos se difunden por los grupos de partículas, hasta alcanzar un par de partículas y formar un enlace. La barrera que tiene que saltar un defecto dado depende de que esté destruyendo un par partícula-partícula o que pase a un sitio que había estado previamente ocupado por un enlace. En este último caso, la barrera será la energía necesaria para romper el enlace. Los cambios que no impliquen ningún cambio de energía serán considerados como instantáneos dentro de este esquema. En definitiva, vamos a considerar una partícula moviéndose en una red monodimensional con dos valores posibles de la velocidad de salto, W_1 (asociada a la destrucción de un enlace), y W_2 (asociada a la destrucción de un contacto partícula-partícula). El coeficiente de difusión correspondiente es [63]:

$$D = P(W_1) \frac{1}{W_1} + P(W_2) \frac{1}{W_2}, \quad (5.73)$$

donde $P(W_i)$ es la probabilidad de que la partícula encuentre la barrera i . Además,

$$W_1 = (1 + AD)^{-1} \quad W_2 = (1 + A)^{-1}. \quad (5.74)$$

A fin de estimar $P(W_1)$ y $P(W_2)$, utilizaremos los números relativos de enlaces y pares partícula-partícula en el equilibrio, obteniéndose

$$P(W_1) = \frac{x_{mb}^{(eq)}}{x_{mb}^{(eq)} + 2x_{mm}^{(eq)}} \quad P(W_2) = \frac{2x_{mm}^{(eq)}}{x_{mb}^{(eq)} + 2x_{mm}^{(eq)}}. \quad (5.75)$$

Sustituyendo (5.74) y (5.75) en (5.73), y teniendo en cuenta los valores de equilibrio de las concentraciones de pares se llega a que

$$D = \frac{AD + A + \sqrt{A}}{AD(1 + AD) + (A + \sqrt{A})(1 + A)}. \quad (5.76)$$

Si aproximamos el tiempo medio de relajación por D^{-1} , resulta una energía de activación demasiado pequeña comparada con la que se obtiene mediante simulación de Monte Carlo, pero ello se debe a que hay un ingrediente que estamos olvidando en esta descripción cualitativa. Es de esperar que $\langle \tau \rangle$ sea del orden del tiempo necesario para que un defecto se difunda sobre una distancia aproximadamente igual al tamaño N_c de un cluster de partículas. Definimos aquí un cluster de partículas como un grupo de partículas sin huecos entre ellas. Por tanto, despreciando factores del orden de la unidad, podemos escribir,

$$\langle \tau \rangle \sim \frac{1}{D} N_c^2. \quad (5.77)$$

Haciendo la estimación

$$N_c \sim \frac{N_m}{N_{mh}} = \frac{1 + AD + A + 2\sqrt{A}}{1 + \sqrt{A}}, \quad (5.78)$$

se obtiene para el tiempo medio de relajación

$$\langle \tau \rangle \sim \left(\frac{1 + AD + A + 2\sqrt{A}}{1 + \sqrt{A}} \right)^2 \frac{AD(1 + AD) + (A + \sqrt{A})(1 + A)}{AD + A + \sqrt{A}}. \quad (5.79)$$

En la Figura 5.15 hemos representado el logaritmo de $\langle \tau \rangle$ dado por (5.79) en función de $(\varepsilon + \omega)/k_B T$ en el intervalo de temperaturas estudiado en la simulación. Los puntos son los valores obtenidos con (5.79), y la línea continua el ajuste a un comportamiento Arrhenius de dichos puntos. La pendiente de dicha recta lleva a que la energía de activación obtenida con esta

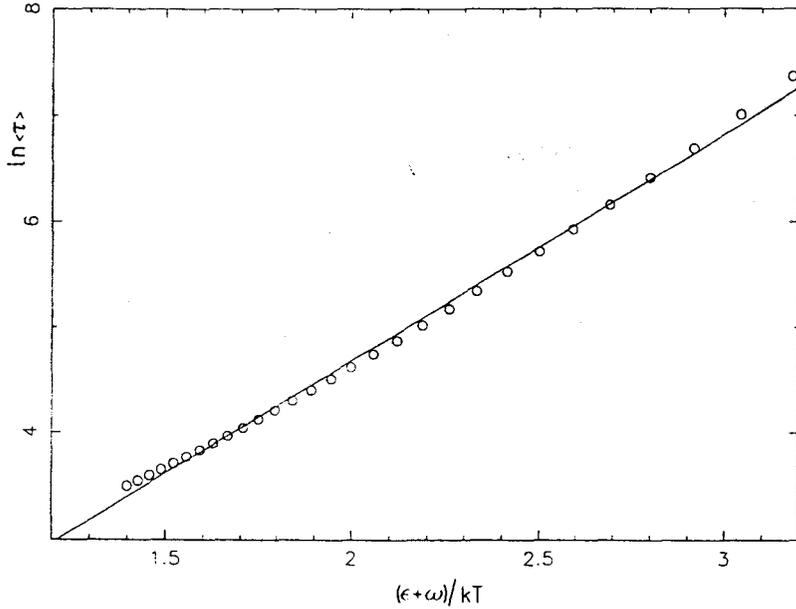


Figura 5.15: Dependencia respecto de la temperatura del tiempo medio de relajación obtenido con la imagen difusiva. La línea continua es el ajuste a una expresión Arrhenius.

imagen difusiva es $E_A = (2.14 \pm 2 \cdot 10^{-2})(\epsilon + \omega)$, que está sorprendentemente próximo al valor obtenido en la simulación. Desde luego, y debido al carácter cualitativo de los razonamientos aquí expuestos, no es de esperar que (5.79) proporcione los valores exactos de $\langle \tau \rangle$, aunque sí su dependencia respecto de la temperatura.

Queremos indicar asimismo que cuando se representa el logaritmo de $\langle \tau \rangle$ dado por la ecuación (5.79) frente a $(\epsilon + \omega)/k_B T$ en un intervalo más amplio de temperaturas que el considerado en la Figura 5.15, se observan desviaciones muy significativas respecto del comportamiento Arrhenius. Dado que con la simulación no hemos podido estudiar temperaturas inferiores a $k_B T = 225$, no podemos precisar si este comportamiento es seguido realmente por el sistema o es un artificio de la aproximación.

La conclusión física que podemos extraer de esta discusión es que el aumento del tamaño de la región involucrada en un proceso de relajación al disminuir la temperatura es un ingrediente fundamental para entender la relajación del sistema. Ello explica, además, que la aproximación de pares no sea capaz de reproducir el comportamiento del sistema, y vaya peor cuanto menor es la temperatura, puesto que mayores son las distancias involucradas

en la relajación. Un argumento de este tipo es la base de la teoría de Adam y Gibbs. Sin embargo, la relación que ellos obtienen entre el tiempo medio de relajación y la entropía no se observa en el BF. En nuestra opinión, ello se debe a que, al estudiar el tiempo medio de relajación, se tienen que incorporar algunos elementos relacionados con la dinámica específica del sistema, y no sólo ingredientes estáticos como se hace en la teoría de Adam y Gibbs.

Capítulo 6

Un modelo de fluido reticular con enlaces: dinámica a presión constante

En los Capítulos 4 y 5 hemos estudiado varios modelos sencillos que reproducen muchas de las características del comportamiento de los líquidos subenfriados en las proximidades de la transición vítrea. En todos ellos (tiling, Ising facilitado y fluido reticular con enlaces), el volumen del sistema permanece constante en la evolución. Sin embargo, la mayoría de los experimentos que se realizan con los vidrios [3, 4, 10] tienen lugar en condiciones de presión constante, habiéndose encontrado que propiedades tales como la temperatura de la transición vítrea estándar dependen de la presión a la que está sometido el sistema [3]. En general, para un sistema dado, tanto el comportamiento de equilibrio como los mecanismos que caracterizan la evolución dinámica del sistema, son muy distintos en experiencias a presión constante y a volumen constante. Es, por tanto, interesante considerar modelos cuya evolución pueda estudiarse indistintamente en condiciones de volumen constante y de presión constante, para determinar así cómo varían las propiedades en ambos casos, y su posible dependencia respecto de la presión.

Otra de las ventajas de estudiar un sistema en condiciones de presión constante es que se puede estudiar su respuesta a una perturbación homogénea no sólo en temperatura (relacionada con la función de correlación de la entalpía), sino también de presión (asociada a la función de correlación de volumen), comparando ambas funciones respuesta. En general, la forma de

ambas funciones, y los tiempos medios de relajación asociados, pueden ser muy distintos, ya que lo son los mecanismos dominantes en la relajación del sistema tras ambas perturbaciones lo son de hecho.

En el modelo de Ising facilitado no tiene sentido, por la propia naturaleza del mismo, considerar un tamaño variable. No puede, en consecuencia, estudiarse dicho sistema en condiciones de presión constante. En el modelo de fluido reticular con enlace sí que podemos definir una longitud que depende de la temperatura y la presión, y, por tanto, puede estudiarse el sistema en condiciones de presión constante. Como ya indicamos, ésta es una de las ventajas de este modelo respecto de otros similares, como el de Ising facilitado o el de tiling.

En este capítulo estudiaremos, en primer lugar, las propiedades de equilibrio del sistema en condiciones de presión constante, así como el comportamiento del sistema cuando se enfría de manera continua. A continuación, presentaremos los resultados de la simulación para la respuesta lineal a perturbaciones de temperatura y presión, para distintos valores de la presión. Por último, utilizaremos la aproximación de pares para obtener la respuesta lineal del sistema y compararemos los resultados de dicha aproximación con los obtenidos mediante simulación de Monte Carlo.

6.1 Propiedades de equilibrio.

Las propiedades de equilibrio del BF a presión constante vienen dadas por las expresiones obtenidas en el Capítulo 5, pero ahora la presión no se obtiene a partir de la ecuación de estado, sino que es un parámetro del sistema. La citada ecuación proporciona la longitud del sistema para valores dados de la temperatura y presión. Algunas de las expresiones que allí obtuvimos son:

$$\bar{N} = M \left[1 + \frac{ADJ^{-1} + J(J-1)^{-2}}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}} \right]$$

$$\bar{B} = M \frac{ADJ^{-1}}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}}$$

$$\bar{H} = \bar{E} + p\bar{N} = M \left[p + \frac{(ADJ^{-1} + J(J-1)^{-2})p - A\varepsilon - ADJ^{-1}(\varepsilon + \omega)}{ADJ^{-1} + A + (J-1)^{-1}} \right],$$

donde recordemos que $A = e^{\beta\varepsilon}$, $D = e^{\beta\omega}$, y $J = e^{\beta p}$.

Estamos interesados en obtener el estado fundamental del sistema en función de la presión. Para ello, hemos de tener en cuenta que cuando $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$, y como ε , ω y p son parámetros positivos, A , D y J se vuelven infinitos. La estructura de equilibrio del sistema a una temperatura y presión dadas es aquélla que hace mínima la energía libre de Gibbs. A $T = 0K$, la energía libre de Gibbs coincide con la entalpía, y ésta es, pues, la función que hay que minimizar. El estado de volumen mínimo corresponde a la estructura cerrada:

...m m m m m m m m m m m m m m m m m m m ... ,

que tiene una entalpía:

$$H_c = -M\varepsilon + Mp,$$

mientras que el estado de mínima energía corresponde a la estructura abierta:

...m b m b m b m b m b m b m b m b m b m b m b m b ... ,

cuya entalpía es:

$$H_a = -M(\varepsilon + \omega) + 2Mp.$$

Ello supone que el estado fundamental del sistema depende de la presión, o más exactamente, de la relación entre ésta y ω . A presiones tales que $p > \omega$, el valor mínimo de la entalpía corresponde a la estructura cerrada. Será ésta, por tanto, la que adopte el sistema cuando se encuentra en equilibrio a $T = 0K$, correspondiéndole unos valores de la longitud y el número medio de enlaces dados por:

$$\begin{aligned}\overline{N}(T = 0K) &= M \\ \overline{B}(T = 0K) &= 0.\end{aligned}$$

Por el contrario, si estamos a presiones inferiores a ω , $p < \omega$, la entalpía mínima corresponde a la estructura abierta, y los valores de equilibrio del sistema a $T = 0K$ son:

$$\begin{aligned}\overline{N}(T = 0K) &= 2M \\ \overline{B}(T = 0K) &= M.\end{aligned}$$

Si la presión del sistema es igual a ω puede comprobarse, tomando el límite en las expresiones de \overline{N} y \overline{B} , que los valores de equilibrio a $T = 0K$ son:

$$\begin{aligned}\overline{N}(T = 0K) &= \frac{3M}{2} \\ \overline{B}(T = 0K) &= \frac{M}{2}.\end{aligned}$$

Los valores anteriores corresponden a una estructura en la que hay un número de enlaces igual a la mitad del número de partículas. Las partículas que no están unidas por enlace forman parejas. Esta estructura, a diferencia de las estructuras abierta y cerrada que describimos antes, es degenerada, lo que implica que la entropía del sistema no tiende a cero cuando la temperatura tiende a cero, a una presión $p = \omega$.

La discusión anterior muestra claramente que el estado fundamental del sistema depende del rango de presiones que estemos considerando. Ello es especialmente relevante cuando el sistema se encuentra sometido a una presión $p = \omega$, porque entonces una perturbación pequeña de la misma cambiará radicalmente el estado fundamental al que tiende el sistema al bajar su temperatura. Por eso, a la presión $p = \omega$ se le suele denominar presión crítica, aunque no está relacionada con ninguna transición de fase.

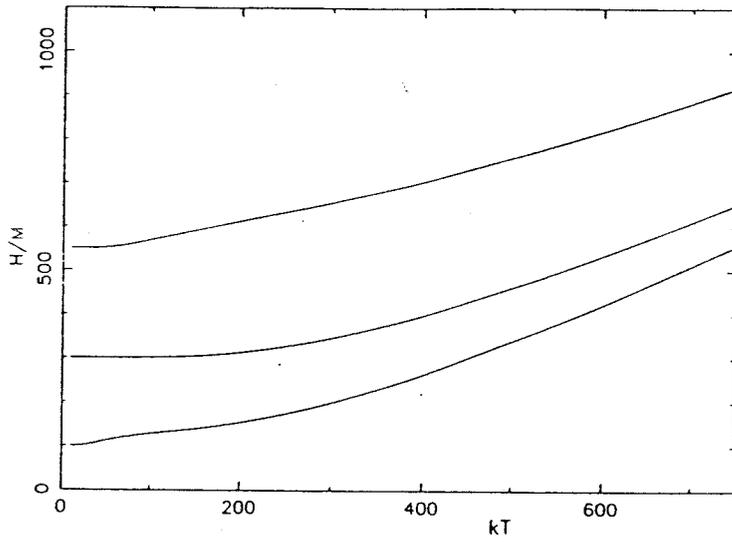


Figura 6.1: *Entalpía de equilibrio del BF en función de la temperatura para $p = 3\omega/2$, $p = \omega$ y $p = 4\omega/5$.*

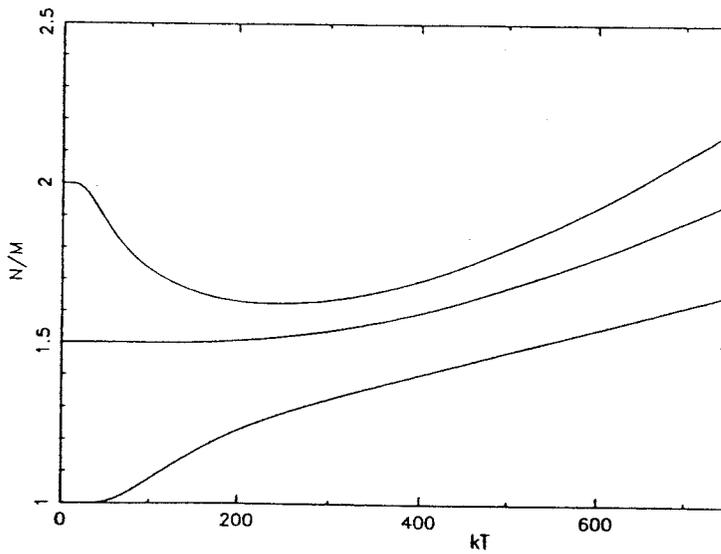


Figura 6.2: *Longitud de equilibrio del BF en función de la temperatura para $p = 3\omega/2$, $p = \omega$ y $p = 4\omega/5$.*

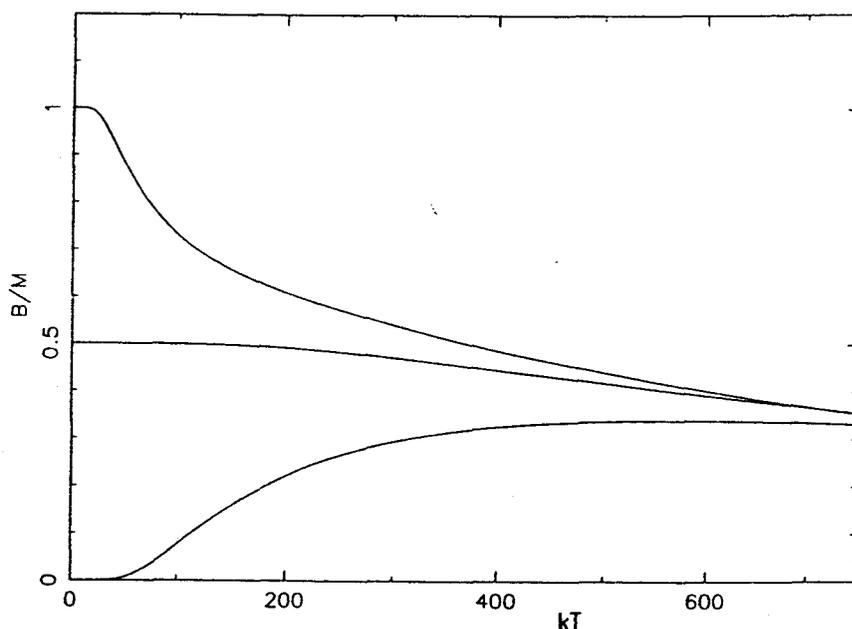


Figura 6.3: *Número medio de enlaces de equilibrio del BF en función de la temperatura para $p = 3\omega/2$, $p = \omega$ y $p = 4\omega/5$.*

En las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3 hemos representado los valores de equilibrio de la entalpía, longitud y número medio de enlaces en función de la temperatura para tres valores de la presión: la crítica ($p = \omega$), una por encima de ella ($p = 3\omega/2$), y otra por debajo ($p = 4\omega/5$). Como puede observarse, las propiedades de equilibrio también dependen de la presión, incluso a un nivel cualitativo, siendo estas diferencias muy relevantes cuando se compara lo que ocurre a presiones inferiores y superiores a la crítica. Así, por ejemplo, si $p > \omega$, la longitud del sistema disminuye de forma continua al disminuir la temperatura, mientras que para $p < \omega$ la longitud tiene un mínimo (la densidad tiene un máximo) y luego aumenta conforme T se hace más pequeña. Resulta interesante también observar que, a la presión crítica, la entalpía, volumen y número medio de enlaces se hacen prácticamente independientes de la temperatura a bajas temperaturas.

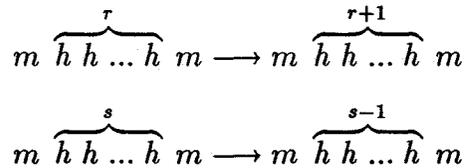
6.2 Dinámica y simulación.

La dinámica del sistema cuando se mantiene la presión constante vamos a definirla mediante una ecuación maestra del mismo tipo que la que

propusimos al estudiar el caso de longitud constante en el Capítulo anterior, o sea,

$$\frac{\partial P(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \sum_{\mathbf{x}'} [W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})P(\mathbf{x}', t) - W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')P(\mathbf{x}, t)] , \quad (6.1)$$

Sin embargo, ahora, por ser la presión constante, debe permitirse variar el volumen, lo que supone que hay que incluir procesos que no estaban permitidos cuando el volumen permanecía fijo. Es decir, además de los procesos de creación y ruptura de enlace y de salto de partículas a lugares vecinos vacíos, hemos de considerar procesos que varíen la longitud del sistema. Básicamente, estos procesos serán la creación y destrucción de huecos, pero sujetos a unas ciertas normas. Así, no se puede destruir un hueco entre dos partículas cuando éstas están unidas por enlace, ni tampoco crear un hueco entre ambas. Previamente hay que romper el enlace. Por lo demás, se pueden crear y destruir huecos entre dos partículas no unidas por enlace, siendo la probabilidad del proceso independiente del número de sitios vacíos que haya entre las partículas, excepto que como resultado del proceso se cree o se destruya una pareja, en cuyo caso varía la energía. En resumen, los dos únicos procesos nuevos considerados son:



siendo $r \geq 0$ y $s \geq 1$.

La probabilidad de transición, $W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})$, entre dos configuraciones conectadas por una única transición permitida es:

$$W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \frac{1}{2\tau_0} \left[1 - \tanh \frac{\Delta H}{2k_B T} \right] , \quad (6.2)$$

donde $\Delta H = H(\mathbf{x}') - H(\mathbf{x})$ es la variación de entalpía del proceso. De esta forma, garantizamos que se cumple balance detallado. También sigue verificándose, como en el caso de volumen constante, que el sistema es ergódico, y cualquier configuración puede alcanzarse a partir de una dada mediante un número finito de transiciones de probabilidad no nula. Por tanto, el sistema tiende a la configuración de equilibrio:

$$P_{eq}(\mathbf{x}) \propto e^{-\beta H(\mathbf{x})} \quad (6.3)$$

La introducción de los mecanismos de creación y destrucción de huecos supone una modificación muy importante de la dinámica del sistema, y no solamente en lo que se refiere a la posibilidad de variación del volumen. Los mecanismos difusivos que describimos al estudiar la dinámica a volumen constante, y que eran responsables en gran medida de las características de la relajación del modelo, pueden perder ahora gran parte de su relevancia, ya que al sistema puede resultarle menos costoso crear o destruir un hueco donde le sea necesario que difundirlo desde una parte a otra. Si esto es así, la relajación a presión constante será más fácil (no serán necesarios reordenamientos tan complicados como los que tenían lugar a volumen constante), y más rápida, ya que son necesarios menos procesos para que el sistema alcance la configuración deseada.

Una vez establecida la dinámica a presión constante, podemos estudiar el comportamiento del sistema mediante el método de Monte Carlo, de manera análoga a cómo hacíamos a volumen constante. Para esta simulación, los ordenadores empleados han sido los mismos allí descritos, así como los valores de los parámetros ε y ω . Tanto al estudiar el enfriamiento continuo como la respuesta lineal, se han considerados tres valores de la presión, los mismos para los que hemos representado antes las curvas de equilibrio.

El número de partículas utilizado en las simulaciones se ha escogido en cada caso de forma que los resultados fuesen independientes de él. Al estudiar la respuesta lineal, se encontró que la función respuesta de la entalpía es muy sensible al número de partículas del sistema, y no relaja a cero si este número no es lo suficientemente grande, lo que indica la presencia de efectos asociados a la dimensión finita del sistema. Por ello, y dado que este efecto se acentúa conforme se disminuye la temperatura, para las más bajas consideradas ha sido necesario utilizar un sistema de 500 partículas, lo que requiere del oden

de 80 horas de CPU de la DECSTATION 5000 para observar el decaimiento de la función respuesta.

6.3 Enfriamiento continuo.

Experimentalmente es un hecho bien establecido que la temperatura de la transición vítrea de laboratorio depende de la presión [3, 4]. Nosotros vamos a estudiar el comportamiento del BF cuando es enfriado de manera continua a presión constante, para ver si se observa un fenómeno análogo a la transición vítrea de laboratorio y, en su caso, cómo influye en la misma la presión del sistema. Obtendremos además las propiedades residuales del sistema, y su dependencia respecto de la velocidad de enfriamiento, comparando los resultados obtenidos para las tres presiones.

El método seguido para enfriar el sistema ha sido en todos los casos el mismo, y bastante similar al seguido a volumen constante: hemos partido de una estructura abierta con un hueco entre cada dos partículas, que no corresponde en principio a un estado de equilibrio del sistema a ninguna de las presiones consideradas, y a partir de dicho estado hemos dejado evolucionar el sistema a una temperatura T_o y presión hasta que alcanza el equilibrio. A continuación comenzamos a variar la temperatura según la ley lineal

$$k_B T(t) = k_B T_o - rt, \quad (6.4)$$

manteniendo la presión constante. Hemos estudiado, para los tres valores de la presión ya indicados, velocidades de enfriamiento comprendidas en el intervalo $2 \geq r \geq 10^{-3}$. Como los resultados obtenidos dependen fuertemente de la presión, expondremos por separado los tres casos.

6.3.1 Presión superior a la crítica ($p = 3\omega/2$).

Cuando la presión es igual a $3\omega/2$, al enfriar el sistema se observa que llega un momento en que se sale del equilibrio, y al seguir enfriando posteriormente, sus propiedades alcanzan un valor constante, lo que indica que ha quedado "congelado". Se produce, por tanto, para todas las velocidades

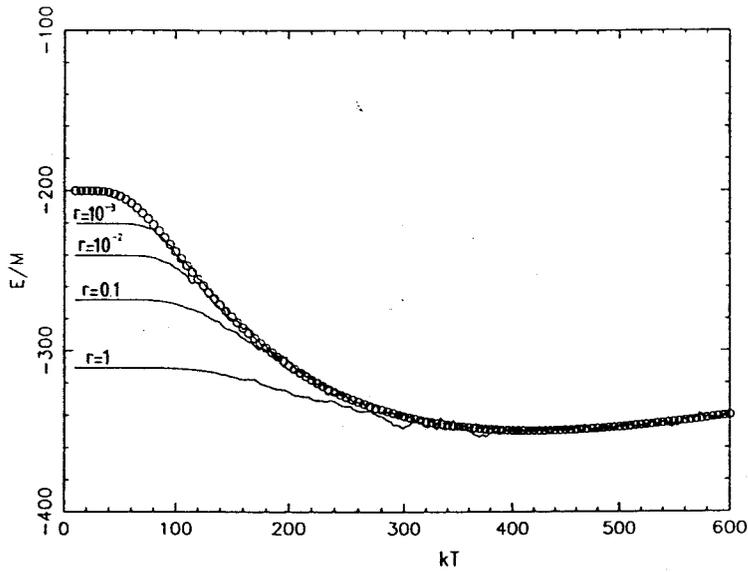


Figura 6.4: Energía media en función de la temperatura para velocidades de enfriamiento $r = 1, 0.1, 0.01, 0.001$ y presión igual a $3\omega/2$.

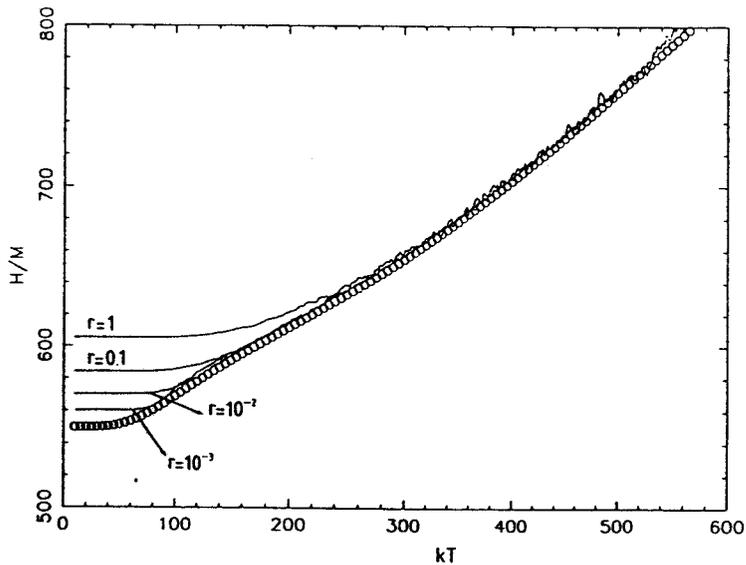


Figura 6.5: Entalpía en función de la temperatura para velocidades de enfriamiento $r = 1, 0.1, 0.01, 0.001$ y presión igual a $3\omega/2$.

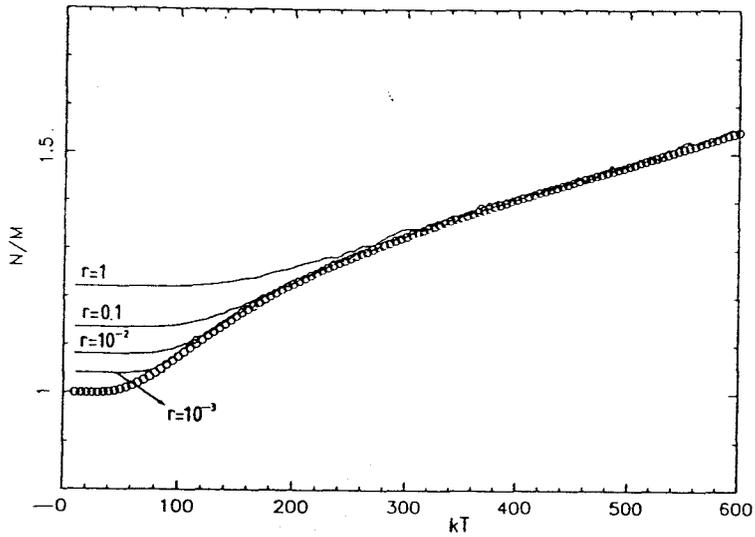


Figura 6.6: Longitud del BF en función de la temperatura para velocidades de enfriamiento $r = 1, 0.1, 0.01, 0.001$ y presión igual a $3\omega/2$.

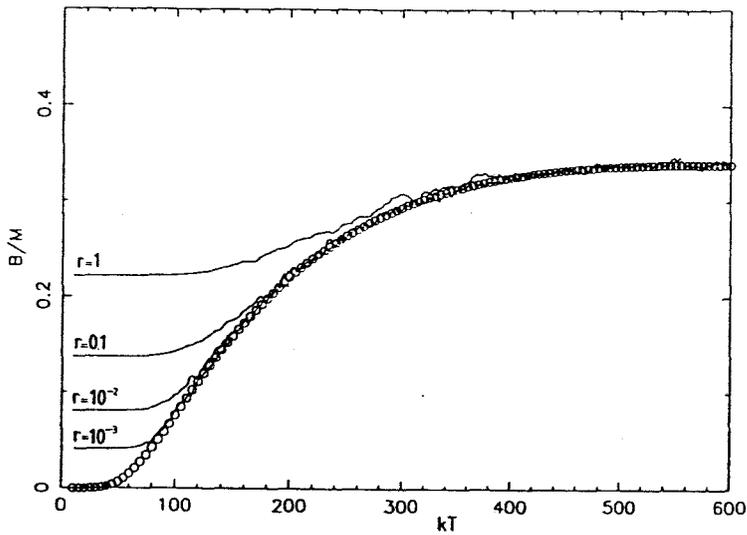


Figura 6.7: Número medio de enlaces del BF en función de la temperatura para velocidades de enfriamiento $r = 1, 0.1, 0.01, 0.001$ y presión igual a $3\omega/2$.

de enfriamiento estudiadas, un fenómeno análogo a la transición vítrea de laboratorio.

En las Figuras 6.4, 6.5, 6.6, y 6.7 hemos representado la evolución de la energía media, entalpía, longitud y número medio de enlaces del sistema para cuatro valores de la velocidad de enfriamiento: $r = 1, 0.1, 0.01, 0.001$. Como puede observarse en ellas, la temperatura de la transición vítrea es menor cuanto menor es la velocidad de enfriamiento. Asimismo, la transición se vuelve más abrupta al disminuir r . Aunque para una velocidad de enfriamiento dada T_g depende de la propiedad considerada, para este valor de la presión se observa que los valores de T_g que se obtienen utilizando las cuatro propiedades citadas son del mismo orden. Esto es importante, porque indica que los tiempos de relajación característicos de todas estas propiedades son similares, no existiendo por tanto desacoplos importantes en la relajación de las distintas propiedades del sistema.

Una vez que se ha producido la transición vítrea, si seguimos disminuyendo la temperatura, las propiedades del sistema alcanzan un valor constante, y podemos decir que está en estado vítreo. Las propiedades residuales del vidrio resultante de un determinado programa de enfriamiento dependen de la velocidad del mismo, y en las gráficas puede verse que su valor absoluto es menor cuanto menor sea ésta. Es importante notar que el valor de las propiedades residuales no depende sólo de la velocidad de enfriamiento, sino también, y de forma muy significativa, de la forma que tenga la curva de equilibrio de la propiedad en cuestión. De este modo, si estamos considerando una propiedad p que a bajas temperaturas varía muy rápidamente, la propiedad residual correspondiente será grande en valor absoluto, mientras que si esta variación es pequeña, la propiedad residual lo será también. Por otro lado, si la propiedad p aumenta al disminuir la temperatura, la propiedad residual asociada será negativa, como ocurre en este caso con la energía.

En la Tabla 6.1 damos los valores residuales de la energía, entalpía, número medio de enlaces y longitud del sistema. Los del número medio de enlaces y la longitud son iguales para todas las velocidades de enfriamiento, lo que indica que cuando el sistema está congelado no quedan huecos en él, y el volumen de exceso respecto de la estructura cerrada se debe a la presencia de enlaces. En las Figuras 6.8, 6.9 y 6.10 hemos representado el logaritmo de la energía, entalpía y longitud residual frente al de la velocidad de enfriamiento reducida, δ , definida como en la ecuación (5.20). En todos los casos, los puntos obtenidos de la simulación pueden ajustarse bastante bien a una

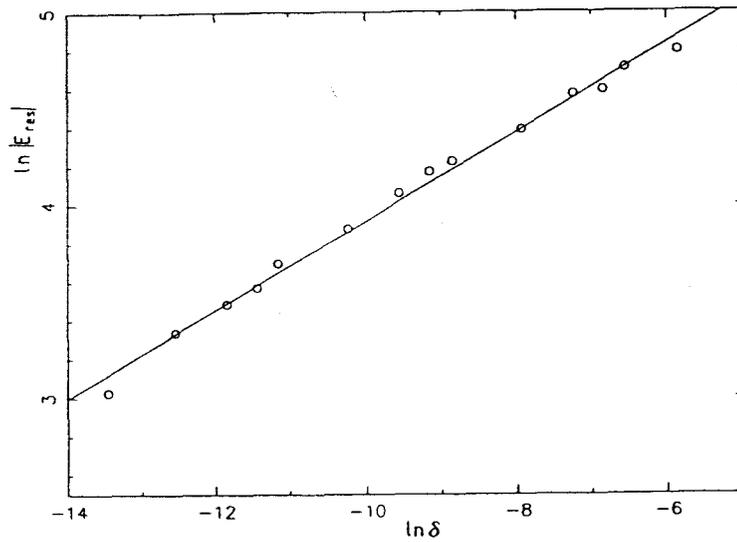


Figura 6.8: *Logaritmo del valor absoluto de la energía residual frente al de la velocidad de enfriamiento para $p = 3\omega/2$.*

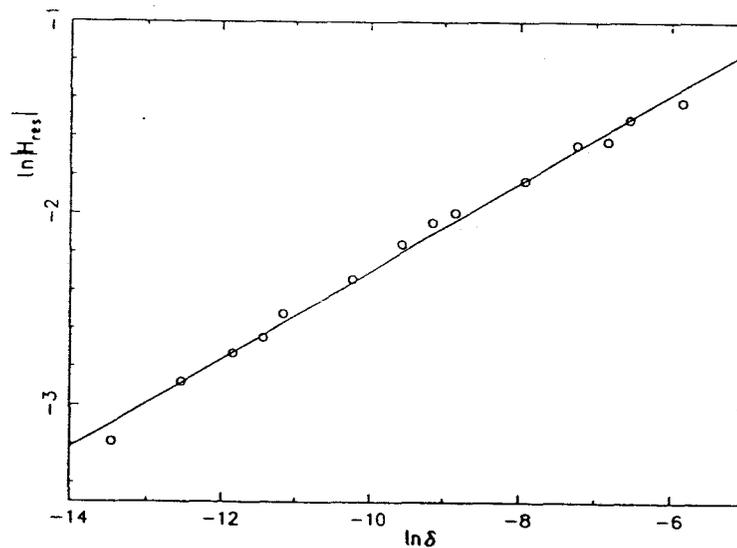


Figura 6.9: *Logaritmo del valor absoluto de la entalpía residual frente al de la velocidad de enfriamiento para $p = 3\omega/2$.*

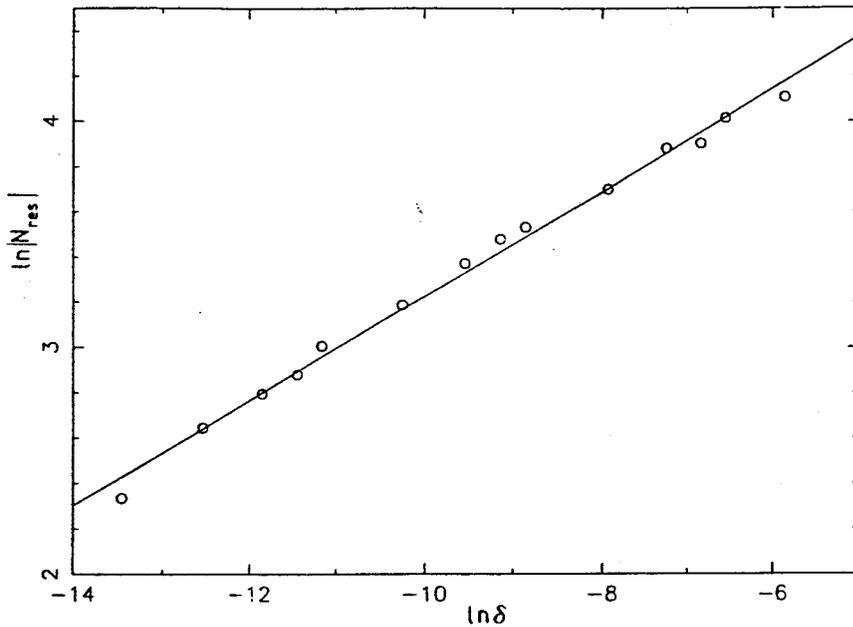


Figura 6.10: *Logaritmo del valor absoluto de la longitud residual frente al de la velocidad de enfriamiento para $p = 3\omega/2$.*

línea recta, lo que indica una dependencia potencial de las propiedades residuales respecto de la velocidad de enfriamiento. Es decir, para todas ellas se cumple:

$$p_{res} = C(p)\delta^\alpha, \quad (6.5)$$

donde el exponente α es idéntico para todas las propiedades consideradas y toma el valor $\alpha = 0.230$, mientras que $C(p)$ sí que depende de la propiedad p , siendo

$$\begin{aligned} C(E) &= -501.197 \\ C(H) &= 250.385 \\ C(N) &= 1 \end{aligned}$$

El que se cumpla una ley potencial para describir la dependencia de las propiedades residuales respecto de la velocidad de enfriamiento indica que, al igual que ocurría a volumen constante, el sistema puede ser descrito por un

r	E/M	H/M	N/M	B/M
2	-121.425	60.173	0.243	0.243
1	-110.775	55.388	0.222	0.222
0.75	-198.975	49.488	0.198	0.198
0.5	-196.825	48.413	0.194	0.194
0.25	-180.625	40.313	0.161	0.161
0.1	-168.300	34.150	0.137	0.137
7.510^{-2}	-164.825	32.413	0.130	0.130
510^{-2}	-158.175	29.808	0.116	0.116
2.510^{-2}	-148.400	24.200	0.097	0.097
10^{-2}	-140.375	20.188	0.081	0.081
7.510^{-3}	-135.550	17.775	0.071	0.071
510^{-3}	-132.700	16.350	0.065	0.065
2.510^{-3}	-128.150	14.075	0.056	0.056
10^{-3}	-120.675	10.338	0.041	0.041

Tabla 6.1: *Propiedades residuales por partícula del fluido reticular para $p = 3\omega/2$.*

conjunto de TLS de barreras iguales [11, 12]. Esta afirmación se ve reforzada por el hecho de que el exponente α que se obtiene para todas las propiedades es el mismo, lo que implica que el conjunto de TLS que las describe es idéntico. No se ha podido, sin embargo, identificar el coeficiente α como cociente entre barreras características del sistema, y, dada la variedad de procesos que tienen lugar en el BF a presión constante, dicha identificación no parece sencilla.

6.3.2 Presión crítica ($p = \omega$).

Cuando la presión del sistema es igual a la crítica, se observa que al enfriarlo con las velocidades consideradas, $2 \geq r \geq 10^{-3}$, no se sale del equilibrio. Es decir, para esta presión, y para este rango de velocidades de enfriamiento, no se observa transición vítrea de laboratorio. Ello puede deberse en principio a dos razones fundamentales, que además no son excluyentes.

En primer lugar, puede ocurrir que al disminuir la temperatura el tiempo de relajación no aumente significativamente, con lo que al enfriar el sistema éste es siempre capaz de seguir el programa de enfriamiento que le estamos imponiendo, y no se aparta nunca del equilibrio. Serían necesarias velocidades de enfriamiento extraordinariamente grandes para lograr que el sistema se apartara del equilibrio, y entonces lo haría a temperaturas muy altas.

La otra posible explicación de que no se produzca transición vítrea se encuentra en la forma de las curvas de equilibrio del sistema a la presión crítica. En las Figuras 6.1, 6.2 y 6.3 puede verse que las propiedades de equilibrio permanecen prácticamente constantes para temperaturas inferiores a $k_B T \sim 200$. En consecuencia, si al enfriar el sistema el tiempo de relajación se hace mayor que el del experimento a temperaturas inferiores a ésta, no se produciría ningún efecto aparente en las curvas de variación de las propiedades de equilibrio de las distintas magnitudes. Es decir, aunque los tiempos de relajación crecieran al disminuir la temperatura, no veríamos al sistema apartarse de la curva de equilibrio.

A fin de discernir entre ambas posibilidades, hemos enfriado el BF con una velocidad de enfriamiento bastante más alta, $r = 5$, y partiendo de una temperatura inicial igual a $k_B T_o = 800$, en la que, recordemos, el sistema está en equilibrio. Los resultados de este enfriamiento se presentan en las Figuras 6.11, 6.12, 6.13 y 6.14. En ellas se observa que, al empezar a enfriar el sistema, éste se aparta del equilibrio, siendo la separación especialmente

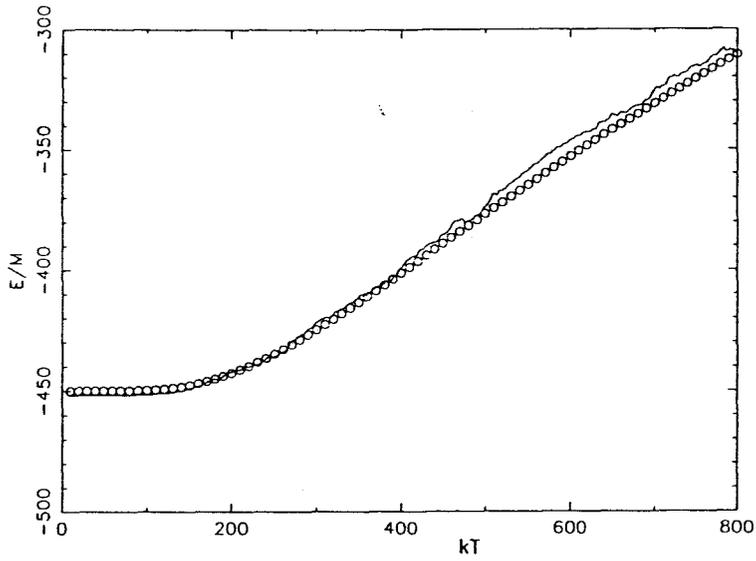


Figura 6.11: *Energía media en función de la temperatura para $r = 5$ y presión igual a ω .*

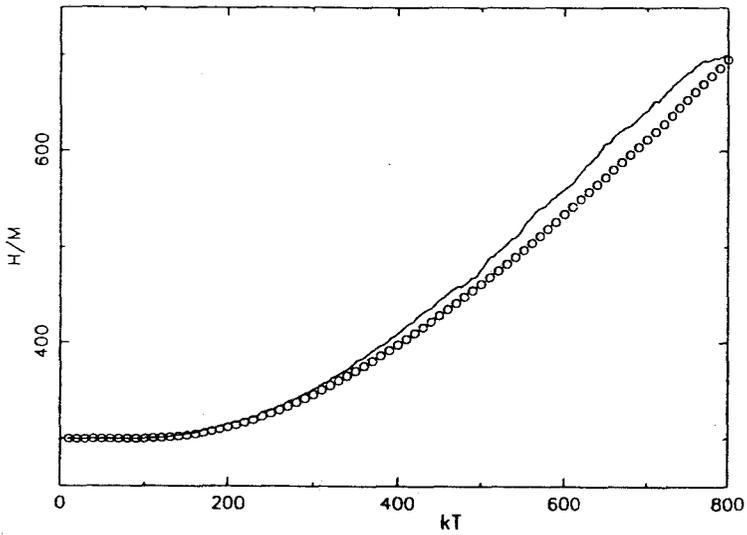


Figura 6.12: *Entalpía en función de la temperatura para $r = 5$ y presión igual a ω .*

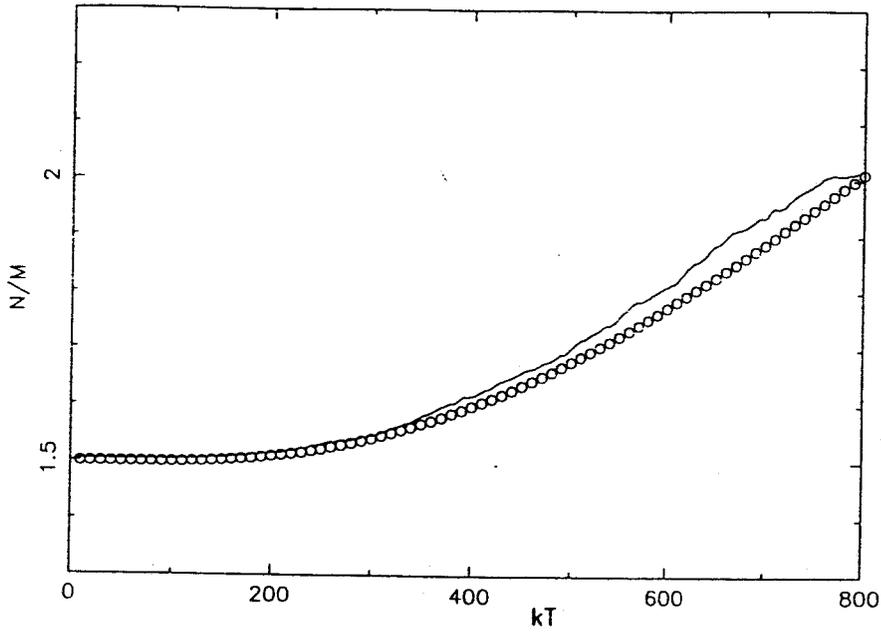


Figura 6.13: Longitud del BF en función de la temperatura para $r = 5$ y presión igual a ω .

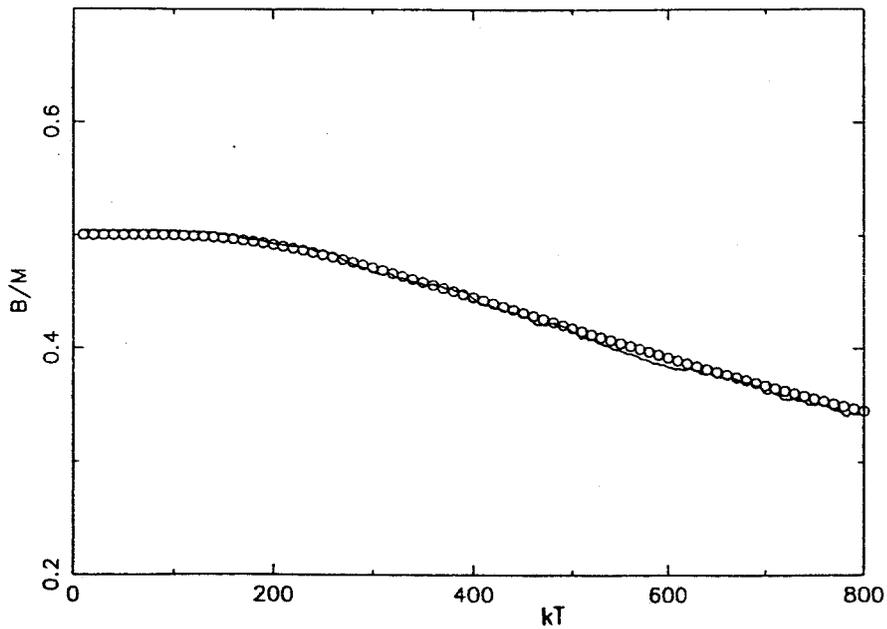


Figura 6.14: Número medio de enlaces del BF en función de la temperatura para $r = 5$ y presión igual a ω .

relevante en el caso de la longitud y la entalpía. Al seguir enfriando, sin embargo, y para temperaturas $k_B T \sim 300$, el sistema tiende a la curva de equilibrio, permaneciendo sobre ella en todo el enfriamiento posterior. Esto sólo puede explicarse si el tiempo de relajación del BF cuando la presión es igual a la crítica es mayor a temperaturas del orden de $k_B T \sim 800$ que a $k_B T \sim 300$. Se trata de un comportamiento anómalo que deberá manifestarse también cuando estudiemos la respuesta lineal del sistema a una perturbación de temperatura. Nótese, por último, que el fenómeno descrito no se observa en la evolución del número medio de enlaces, que permanece sobre la curva de equilibrio durante todo el enfriamiento (Figura 6.14). Ello supone que el tiempo de relajación característico de esta propiedad, o bien no varía con la temperatura o, si lo hace, permanece siempre muy pequeño.

6.3.3 Presión inferior a la crítica ($p = 4\omega/5$).

En este caso se encuentra de nuevo que al enfriar el sistema con velocidades en el intervalo $2 \geq r \geq 10^{-3}$, el sistema se aparta del equilibrio a una temperatura dada, recuperándose, por tanto, la transición vítrea de laboratorio. En las Figuras 6.15, 6.16, 6.17 y 6.18 hemos representado la energía media, entalpía, longitud y número medio de enlaces del BF cuando se enfría con velocidades $r = 1, 0.1, 0.01, 0.001$. Otra vez se observa que la temperatura de la transición vítrea es menor y la transición más abrupta conforme menor es r . Sin embargo, a diferencia de lo que ocurría a presiones superiores a la crítica, los valores de T_g obtenidos a partir de las distintas propiedades son bastante diferentes. Así, por ejemplo, para $r = 1$ la energía del sistema se aparta del equilibrio en torno a $k_B T \sim 240$, mientras que la entalpía lo hace a $k_B T \sim 200$. Ello es indicativo de que los tiempos de relajación característicos de las distintas propiedades son muy distintos. Si estimamos T_g para las cuatro velocidades representadas en las Figuras se obtienen los valores que se detallan en la Tabla 6.2.

La energía es la propiedad que, a una velocidad de enfriamiento dada, se separa antes del equilibrio. Por tanto, es de esperar que sea la que presente un tiempo de relajación mayor. Por otro lado, la entalpía se separa del equilibrio a temperaturas menores que las demás propiedades, y a ella debe corresponder el tiempo de relajación menor.

El desacoplo entre las distintas propiedades puede entenderse cualitativamente teniendo en cuenta que a este valor de la presión el número de enlaces

r	$T_g(E)$	$T_g(N)$	$T_g(H)$
1	240	190	145
0.1	140	120	110
0.01	95	80	80
0.001	85	70	60

Tabla 6.2: Valor estimado de T_g obtenido a partir de la evolución de las distintas propiedades del sistema.

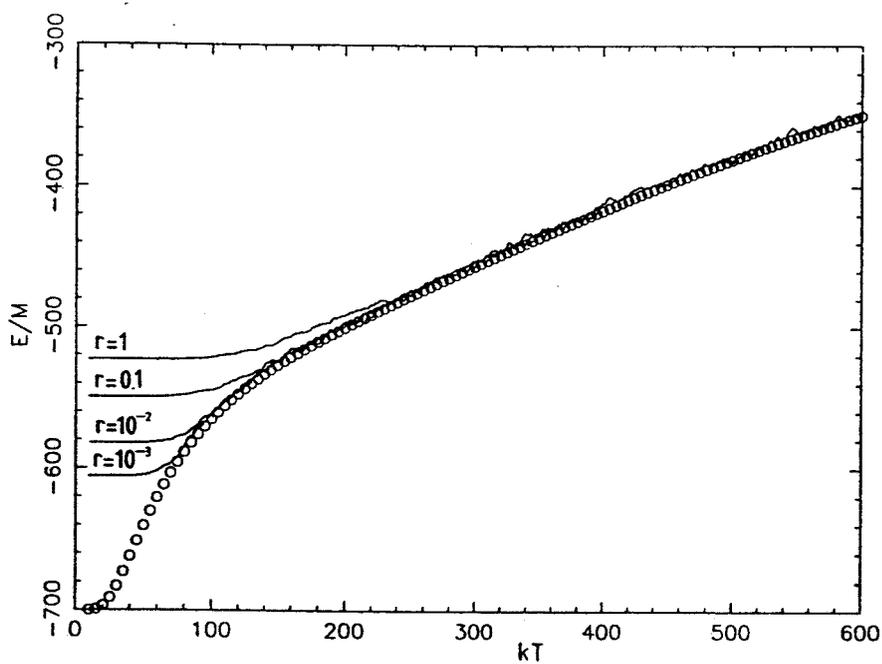


Figura 6.15: Energía media en función de la temperatura para velocidades de enfriamiento $r = 1, 0.1, 0.01, 0.001$ y presión igual a $4\omega/5$.

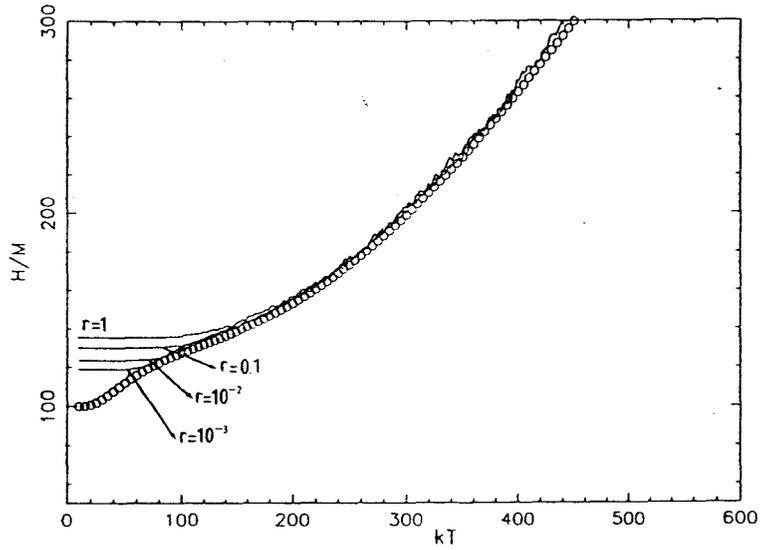


Figura 6.16: Entalpía en función de la temperatura para velocidades de enfriamiento $r = 1, 0.1, 0.01, 0.001$ y presión igual a $4\omega/5$.

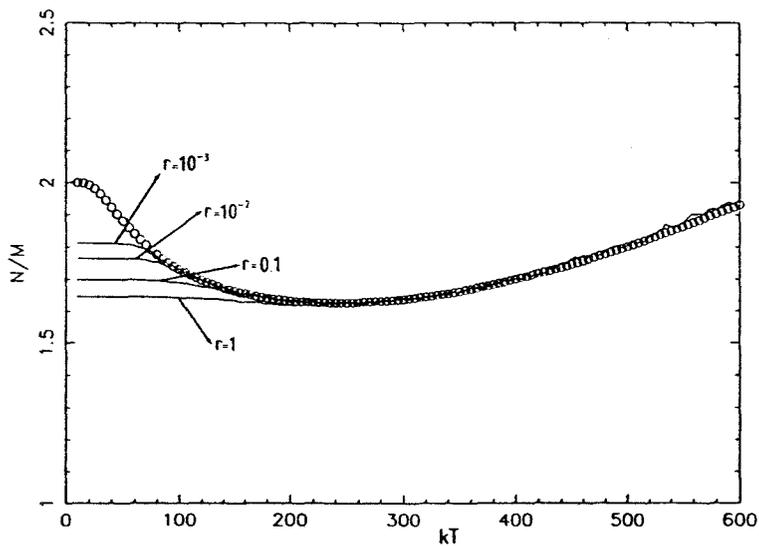


Figura 6.17: Longitud del BF en función de la temperatura para velocidades de enfriamiento $r = 1, 0.1, 0.01, 0.001$ y presión igual a $4\omega/5$.

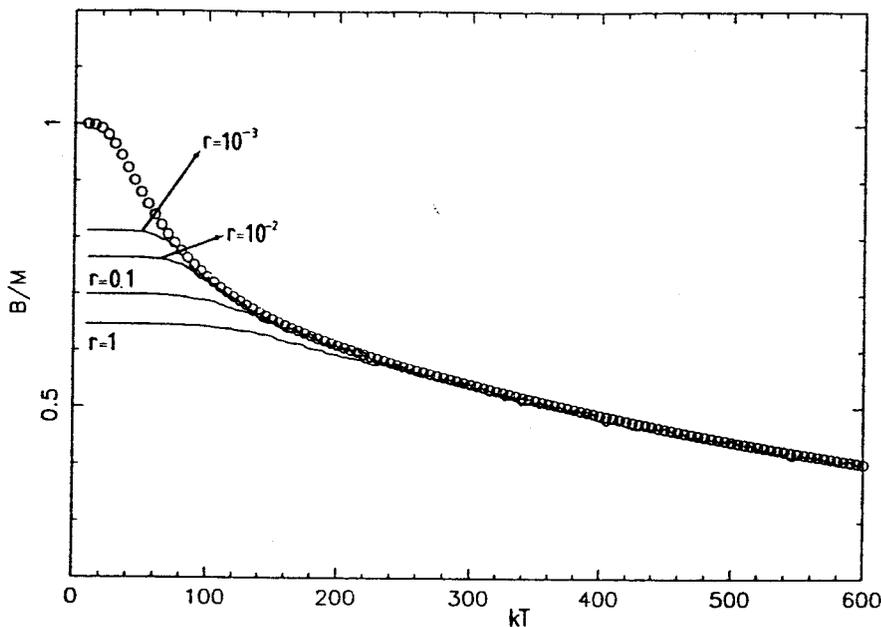


Figura 6.18: Número medio de enlaces del BF en función de la temperatura para velocidades de enfriamiento $r = 1, 0.1, 0.01, 0.001$ y presión igual a $4\omega/5$.

en el sistema es relativamente alto, y la relajación de la energía requerirá un cierto reordenamiento que será más costoso que la simple creación y destrucción de huecos, que es el mecanismo responsable de la relajación del volumen. Este desacople en los mecanismos de relajación implicará que las escalas de tiempo sobre las que relajan las distintas propiedades sean muy distintas.

En la Tabla 6.3 damos los valores de las propiedades residuales del sistema. En este caso, y como la longitud tiene un mínimo en torno a $k_B T \sim 200$, creciendo luego al disminuir la temperatura, la longitud a la que queda congelado el sistema es menor que la de equilibrio a $T = 0K$, y la longitud residual es negativa. Lo mismo ocurre con el número medio de enlaces. La entalpía y energía media residuales, sin embargo, son positivas.

En las Figuras 6.19, 6.20 y 6.21 hemos representado el logaritmo de los valores absolutos de las propiedades residuales frente al de la velocidad de enfriamiento reducida. En todos los casos las gráficas pueden ajustarse a una recta, lo que implica nuevamente una dependencia potencial de las propiedades residuales respecto de la velocidad de enfriamiento. El exponente que caracteriza dicha ley es el mismo para todas las propiedades, y vale $\alpha = 8.7 \cdot 10^{-2}$, mientras el prefactor $C(p)$ depende de la propiedad:

r	E/M	H/M	N/M	B/M
2	183.275	36.655	-0.367	-0.367
1	177.250	35.450	-0.355	-0.355
0.75	172.925	34.585	-0.346	-0.346
0.5	164.125	32.825	-0.328	-0.328
0.25	175.725	31.545	-0.316	-0.316
0.1	150.650	30.130	-0.301	-0.301
$7.5 \cdot 10^{-2}$	141.675	28.335	-0.283	-0.283
$5 \cdot 10^{-2}$	136.725	27.345	-0.274	-0.274
$2.5 \cdot 10^{-2}$	127.625	25.525	-0.255	-0.255
10^{-2}	117.800	23.560	-0.236	-0.236
$7.5 \cdot 10^{-3}$	116.525	23.305	-0.233	-0.233
$5 \cdot 10^{-3}$	111.400	22.280	-0.223	-0.223
$2.5 \cdot 10^{-3}$	105.725	21.145	-0.211	-0.211
10^{-3}	94.400	18.880	-0.189	-0.189

Tabla 6.3: *Valores residuales des distintas propiedades del sistema para $p = 4\omega/5$.*

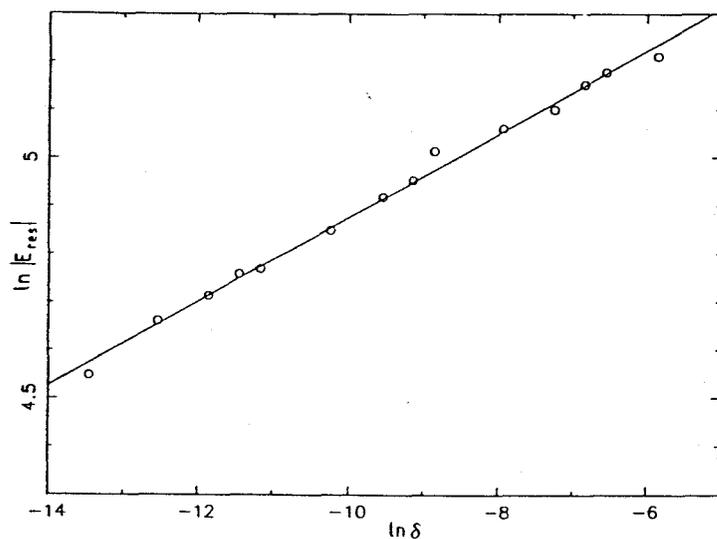


Figura 6.19: Logaritmo del valor absoluto de la energía residual frente al de la velocidad de enfriamiento para $p = 4\omega/5$.

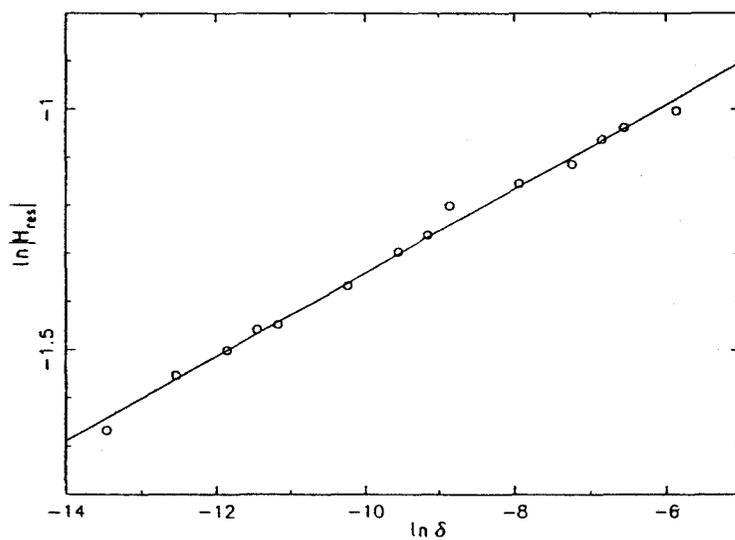


Figura 6.20: Logaritmo del valor absoluto de la entalpía residual frente al de la velocidad de enfriamiento para $p = 4\omega/5$.

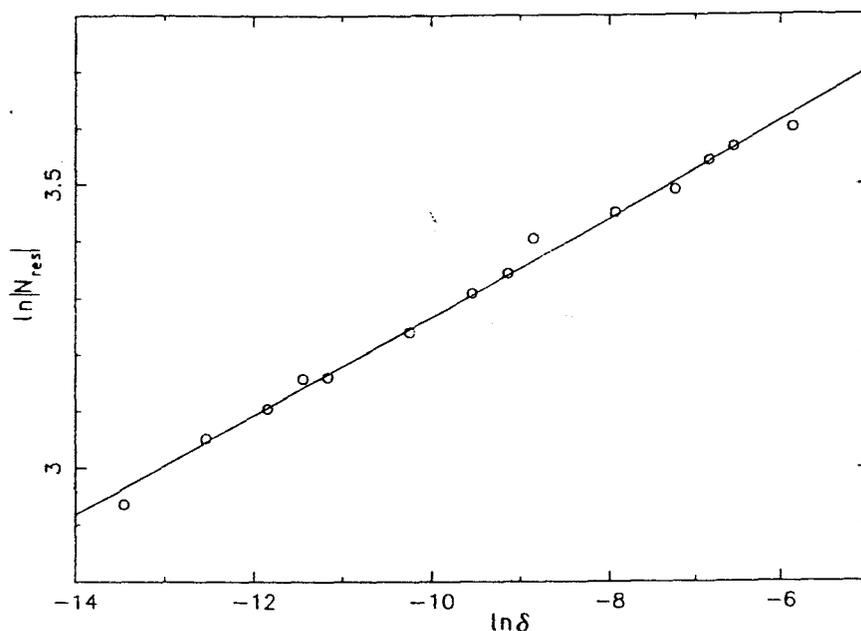


Figura 6.21: Logaritmo del valor absoluto de la longitud residual frente al de la velocidad de enfriamiento para $p = 4\omega/5$.

$$C(E) = 313.250$$

$$C(H) = 62.552$$

$$C(N) = 1.901$$

El que el exponente α sea el mismo para todas las propiedades resulta un poco sorprendente a la vista del desacople existente entre la relajación de las propiedades del sistema. Como ya hemos dicho anteriormente, el exponente α se relaciona con la asimetría del conjunto de TLS que describe la relajación del sistema, y uno esperaría en este caso que las barreras que gobiernan la relajación de la energía y la longitud, por ejemplo, fuesen muy distintas. En cualquier caso, el que se obtenga una dependencia potencial de las propiedades residuales respecto de la velocidad de enfriamiento no implica necesariamente que el sistema responda a una descripción en términos de conjuntos de TLS. En principio, otro tipo de descripción podría llevarnos también a una dependencia de tipo potencial, sobre todo cuando estamos considerando el límite de δ muy pequeño.

6.3.4 Discusión.

Los resultados que hemos presentado indican de manera clara que en el BF la presión tiene una influencia determinante sobre la posibilidad de una transición vítrea de laboratorio, y sobre las características de la misma. Así, se observa que para presiones superiores e inferiores a la crítica se produce dicha transición, mientras que cuando el sistema se encuentra a la presión crítica no se produce la transición vítrea de laboratorio en el sentido usual (separación del equilibrio y posterior congelamiento del sistema), aunque para velocidades de enfriamiento altas el modelo se aparta del equilibrio a altas temperaturas, volviendo a moverse sobre ella a temperaturas bajas.

Aun cuando en ambos casos se produce transición vítrea, el hecho de que la presión sea mayor o igual que la crítica implica diferencias importantes en las características de la transición. Para una velocidad de enfriamiento dada, la transición vítrea se produce antes (a temperaturas más altas) cuando la presión es superior a la crítica. Por otro lado, mientras que para $p > \omega$ los valores de T_g , para un r dado, obtenidos a partir de las distintas propiedades son del mismo orden, para $p < \omega$ se observan diferencias significativas. En el primer caso todas las propiedades relajan sobre la misma escala de tiempo, mientras que en el segundo están desacopladas. En relación con lo que se observa en el caso de volumen constante, en aquél caso, a una velocidad de enfriamiento dada, el sistema se separaba del equilibrio a temperaturas más altas de lo que lo hace a presión constante. Esto indica que los tiempos de relajación en condiciones de longitud constante son mayores que cuando ésta puede variar. La discusión anterior es consistente con lo que apuntábamos al introducir la dinámica a presión constante, acerca de que el mecanismo de creación y destrucción de huecos facilita significativamente la relajación del sistema.

A fin de profundizar en la dependencia de la temperatura de la transición vítrea de laboratorio respecto de la presión, hemos enfriado el sistema con velocidad $r = 0.1$ para distintos valores de la misma superiores e inferiores a la crítica, comprendidos en el intervalo $2\omega/5 \leq p \leq 2\omega$. Se encuentra que la temperatura de la transición es menor cuanto menor es la presión, siendo éste un hecho que se observa en los vidrios reales [4]. En consecuencia, el tiempo de relajación a una temperatura dada es menor cuanto menor es la presión, siendo el caso $p = \omega$ una desviación singular de esta norma general.

Volviendo a los valores de la presión que hemos estudiado más exhaustiva-

mente, se observa que, en aquellos casos en que se produce transición vítrea, el sistema queda congelado al seguir disminuyendo la temperatura, y en todos los casos se obtiene una dependencia potencial de las propiedades residuales respecto de la velocidad de enfriamiento. El exponente que caracteriza esta ley vale $\alpha = 0.230$ para $p = 3\omega/2$ y $\alpha = 8.7 \cdot 10^{-2}$ para $p = 4\omega/5$. Recordemos que en el caso de volumen constante este exponente valía $\alpha = 0.184$, que es un valor intermedio entre los dos obtenidos a presión constante. Esto supone que la variación más fuerte de las propiedades residuales con la velocidad de enfriamiento se da en el caso de presión constante con $p = 3\omega/2 > p_c$ y la más débil también corresponde a presión constante con $p = 4\omega/5 < p_c$.

6.4 Respuesta lineal.

Como estamos considerando un sistema a temperatura y presión constantes, podemos estudiar separadamente su respuesta a una perturbación de temperatura y a una perturbación de presión. Tal y como demostramos en el Apéndice C, la función respuesta en entalpía a una perturbación de la temperatura se relaciona con la función de correlación de dicha propiedad:

$$\phi_H(t) = \frac{\langle H(t)H(0) \rangle_{eq} - \langle H \rangle_{eq}^2}{\langle H^2 \rangle_{eq} - \langle H \rangle_{eq}^2}, \quad (6.6)$$

mientras que la función respuesta en volumen a una perturbación de la presión se relaciona con la función de correlación del volumen:

$$\phi_N(t) = \frac{\langle N(t)N(0) \rangle_{eq} - \langle N \rangle_{eq}^2}{\langle N^2 \rangle_{eq} - \langle N \rangle_{eq}^2}, \quad (6.7)$$

Recordemos que en el BF el volumen o longitud del sistema es igual al número de sitios N .

En consecuencia, para conocer las funciones respuesta de la entalpía y volumen del sistema a sendas perturbaciones homogéneas de temperatura y

presión, basta calcular las funciones de correlación de equilibrio correspondientes. Para ello, hemos procedido de modo análogo al que seguimos en el enfriamiento. Hemos partido en todos los casos de la estructura abierta

...m h m h m h m h m h m h m h m h m h ...

y hemos dejado evolucionar el sistema, a una temperatura y presión dadas, hasta que alcanza el equilibrio. Ello requiere del orden de 500 MCS típicamente. Una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio, evaluamos las funciones de correlación de entalpía y volumen, que son las que se relacionan con las funciones respuesta. Este procedimiento lo hemos repetido para las tres presiones $p = 3\omega/2$, $p = \omega$ y $p = 4\omega/5$, para un amplio rango de temperaturas. De nuevo, dado que los resultados dependen fuertemente de la presión considerada, expondremos separadamente los resultados obtenidos.

Un hecho que se observa en la simulación a presión constante y que no aparecía a volumen constante es que hay propiedades, concretamente la entalpía, para las que a bajas temperaturas los resultados obtenidos con un sistema de 100 partículas muestran dependencia respecto del tamaño del sistema, lo que se traduce en que la propiedad en cuestión no puede alcanzar exactamente su valor de equilibrio, quedando la función de relajación por encima de cero cuando el tiempo tiende a infinito. Para eliminar este efecto, hay que aumentar el tamaño del sistema, hasta que se observe que $\phi_H \rightarrow 0$ cuando $t \rightarrow \infty$. Así, a las temperaturas más bajas consideradas ha sido necesario un sistema de 500 partículas, lo que implica un incremento muy grande del tiempo de ordenador necesario para observar el decaimiento completo de la función de relajación.

En todos los casos considerados, se han ajustado las funciones de correlación obtenidas a una KWW

$$\phi(t) = \exp \left\{ - \left(\frac{t}{\tau_w} \right)^\beta \right\}, \quad (6.8)$$

resultando que tanto β como τ_w dependen de la propiedad estudiada, la presión y la temperatura, y lo mismo ocurre con el tiempo medio de relajación. Pasamos a continuación a describir los resultados obtenidos para distintos los valores de la presión.

$k_B T$	β_H	$\langle \tau_H \rangle$	β_V	$\langle \tau_V \rangle$
500	0.777	2.873	0.938	5.251
450	0.595	3.781	0.982	6.775
400	0.620	3.874	0.994	7.980
350	0.658	6.748	1.032	11.436
300	0.835	13.595	1.075	17.617
250	0.850	27.636	1.101	28.436
225	0.902	37.465	1.114	36.890
200	0.894	55.044	1.082	54.411

Tabla 6.4: Valores del exponente de la KWW y el tiempo medio de relajación de las funciones de correlación de la entalpía y volumen para $p = 3\omega/2$ obtenidas mediante simulación de Monte Carlo.

6.4.1 Presión superior a la crítica. ($p = 3\omega/2$).

Para esta presión hemos evaluado las funciones de correlación de entalpía y volumen en el rango $200 \leq k_B T \leq 500$. Para todas las temperaturas estudiadas ambas funciones de correlación decaen a cero de forma monótona.

La función de correlación de la entalpía ajusta a una función KWW caracterizada por un valor del exponente β_H que oscila en torno a 0.8. A diferencia de lo que ocurría en el caso de volumen constante, aquí podemos ajustar con una misma KWW prácticamente toda la relajación del sistema, incluso a las temperaturas más altas estudiadas. Respecto a la función de correlación de la longitud, es una exponencial prácticamente pura (el exponente β_V es salvo errores estadísticos igual a la unidad) para todas las temperaturas. En la Tabla 6.4 damos los valores de los exponentes β_H y β_V , así como los tiempos medios de relajación $\langle \tau_H \rangle$ y $\langle \tau_V \rangle$ asociados a ambas propiedades. Evidentemente, para calcular este tiempo de relajación es necesario hacer la hipótesis de que la cola de la función de correlación viene dada por la misma función KWW (o exponencial) que la parte de la relajación que se observa en la simulación, pero esto parece una hipótesis razonable si tenemos en cuenta que vemos decaer las funciones de correlación hasta valores del orden de 10^{-3} .

Como puede observarse, los tiempos medios de relajación obtenidos para las propiedades consideradas son bastante similares, especialmente a bajas

temperaturas. En las Figuras 6.22 y 6.23 hemos representado los logaritmos de $\langle\tau_H\rangle$ y $\langle\tau_V\rangle$ frente a $(\varepsilon + \omega)/k_B T$. En dichas gráficas, los círculos son el resultado de la simulación, mientras que los asteriscos son el resultado de la aproximación de pares que discutiremos más adelante en este mismo Capítulo. Ambos tiempos de relajación ajustan bastante bien a un comportamiento tipo Arrhenius, aunque con distintos valores de los parámetros. Concretamente, se obtiene que el tiempo medio de relajación de la entalpía puede describirse mediante

$$\langle\tau_H\rangle = \tau_{oH} e^{-\beta E_H},$$

siendo $\tau_{oH} = 0.337$ y $E_H = 1.54(\varepsilon + \omega)$. Análogamente, para el tiempo medio asociado a la relajación de volumen

$$\langle\tau_V\rangle = \tau_{oV} e^{-\beta E_V},$$

con $\tau_{oV} = 1.135$ y $E_V = 1.143(\varepsilon + \omega)$. Es decir, la energía de activación es mayor para una respuesta en entalpía a una perturbación de temperatura que para la respuesta en volumen a una perturbación de presión. Es de señalar que en este último caso la energía de activación es muy próxima a la presión del sistema, lo cual puede entenderse fácilmente si tenemos en cuenta que la barrera que tiene que superar el sistema para variar su volumen en una unidad es precisamente $pl_o = p$, por ser $l_o = 1$. Esta barrera corresponde a la creación de un hueco al lado de otro ya existente, que es lo menos costoso entálpicamente y, por tanto, lo más probable.

El valor de la barrera o entalpía de activación que se obtiene a partir de la respuesta en entalpía es significativamente más pequeña que la que obtuvimos en el caso de volumen constante, lo que indica que la posibilidad de crear y destruir huecos facilita la relajación del sistema.

6.4.2 Presión crítica ($p = \omega$).

Cuando la presión del sistema es igual a la crítica, se observa que tanto ϕ_H como ϕ_V decaen monótonamente a cero para todas las temperaturas. Al ajustar ϕ_V a una función KWW se obtiene que el exponente β_V es

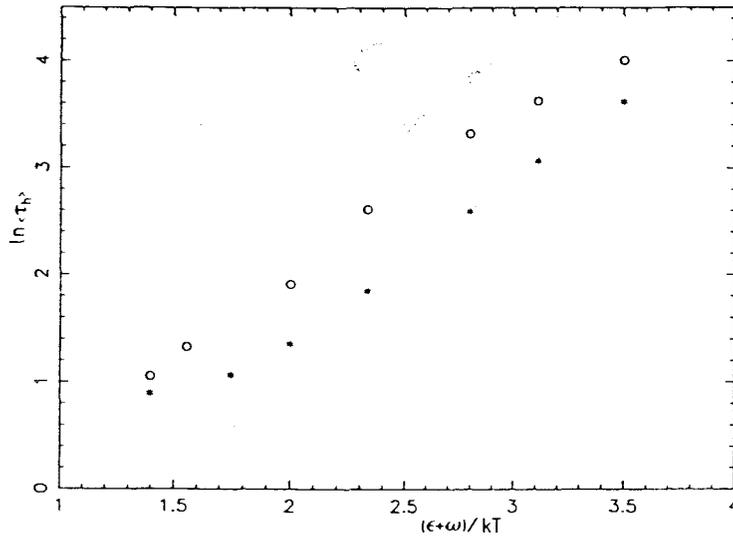


Figura 6.22: Logaritmo del tiempo medio de relajación de entalpía frente a $(\epsilon + \omega)/k_B T$ para $p = 3\omega/2$. Los círculos son el resultado de la simulación y los asteriscos el de la aproximación de pares.

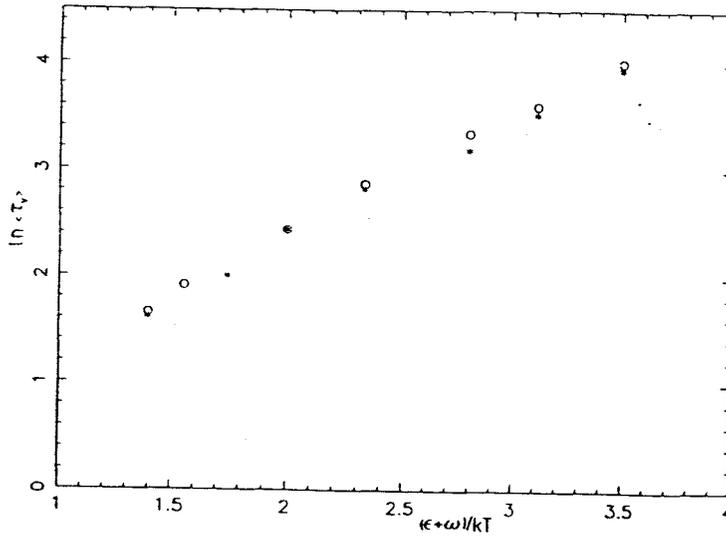


Figura 6.23: Logaritmo del tiempo medio de relajación de volumen frente a $(\epsilon + \omega)/k_B T$ para $p = 3\omega/2$. Los círculos son el resultado de la simulación y los asteriscos el de la aproximación de pares.

$k_B T$	β_H	$\langle \tau_H \rangle$	β_V	$\langle \tau_V \rangle$
1200	0.853	20.523	0.886	21.908
1000	0.886	13.790	0.926	14.340
800	0.878	9.018	0.913	9.761
650	0.870	6.988	0.954	7.384
500	0.764	3.873	0.977	5.271
400	0.840	2.664	1.001	5.490
350	0.927	2.284	0.941	7.415
300	0.797	1.815	0.991	9.990
250		~ 1	0.979	18.211
225		~ 1	1.007	23.382
200		~ 1	1.052	34.754

Tabla 6.5: *Exponentes y tiempos medios de relajación de las funciones de correlación de entalpía y volumen para $p = \omega$.*

prácticamente igual a la unidad para todas las temperaturas consideradas, lo que indica que la relajación del volumen tras una perturbación de presión es prácticamente una exponencial pura. Por su parte, el exponente β_H que se obtiene de la función de correlación de la entalpía toma valores en torno a 0.8, lo que indica un comportamiento no muy alejado del exponencial. En la Tabla 6.5 damos los valores del exponente de la KWW y del tiempo medio de relajación de nuestro sistema para esta presión, y en las Figuras 6.24 y 6.25 hemos representado el logaritmo de los tiempos medios de relajación en función de $(\varepsilon + \omega)/k_B T$, siendo los círculos el resultado de la simulación y los asteriscos el de la aproximación de pares.

Tal y como puede observarse en la Tabla 6.5, el comportamiento del tiempo de relajación es bastante extraño. Hasta $k_B T \sim 400$ las dos propiedades, entalpía y volumen, tienen tiempos de relajación muy parecidos, pero con la particularidad de que disminuyen cuando disminuye la temperatura. Este es un comportamiento totalmente anómalo, ya que lo usual es que conforme menor sea la temperatura de un sistema, más le cueste a éste relajarse, y, en consecuencia, su tiempo medio de relajación aumente. Este comportamiento anómalo, sin embargo, explicaría por qué, al enfriar el sistema, éste se aparta

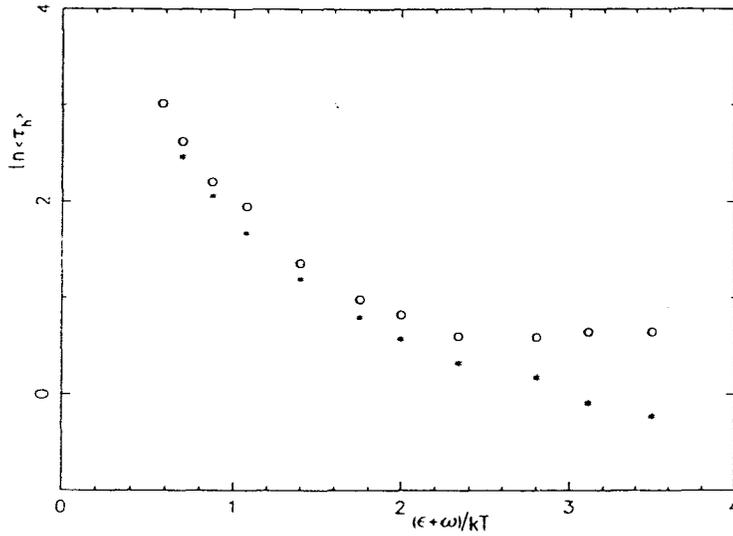


Figura 6.24: Logaritmo del tiempo medio de relajación la de entalpía frente a $(\epsilon + \omega)/k_B T$ para $p = \omega$. Los círculos son el resultado de la simulación y los asteriscos el de la aproximación de pares.

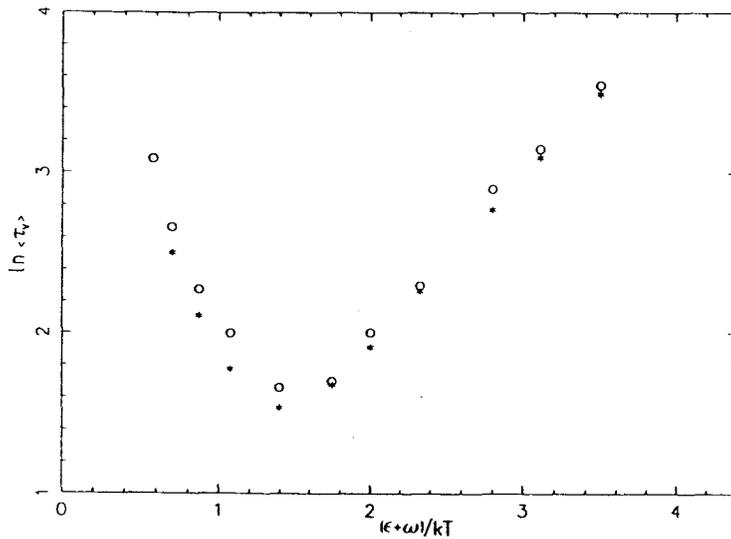


Figura 6.25: Logaritmo del tiempo medio de relajación del volumen frente a $(\epsilon + \omega)/k_B T$ para $p = \omega$. Los círculos son el resultado de la simulación y los asteriscos el de la aproximación de pares.

del equilibrio a temperaturas altas, volviendo a él al disminuir la temperatura: lo que ocurre es que los tiempos de relajación, en contra de lo que cabría esperar, son mayores a altas temperaturas.

Para temperaturas inferiores a $k_B T \sim 400$, el comportamiento de ambos tiempos de relajación se vuelve muy distinto. Así, mientras que $\langle \tau_V \rangle$ aumenta ahora al disminuir la temperatura, $\langle \tau_H \rangle$ sigue disminuyendo hasta ser del orden de la unidad para $k_B T \sim 250$, y permanece aproximadamente constante para temperaturas más bajas. Esto supone que, a bajas temperaturas, el tiempo necesario para relajar una perturbación de presión es mucho mayor que el que se necesita para relajar una perturbación de temperatura. El comportamiento anterior puede estar asociado a la forma de las curvas de equilibrio del sistema. Cuando la presión es igual a la crítica, a bajas temperaturas las propiedades de equilibrio del sistema no varían prácticamente con la temperatura, por lo que al perturbar ésta, el nuevo estado de equilibrio estará muy próximo al inicial, y el sistema relajará muy rápidamente. Por el contrario, perturbar la presión sí que supone en este caso una gran variación en el estado del sistema, y por ello será necesario un tiempo grande para alcanzar el equilibrio.

6.4.3 Presión inferior a la crítica ($p = 4\omega/5$).

Cuando la presión es inferior a la crítica se obtiene de nuevo que las funciones de correlación de entalpía y volumen decaen monótonamente a cero para todas las temperaturas estudiadas. La función de correlación del volumen es de nuevo prácticamente una exponencial, mientras que la de la entalpía presenta un comportamiento tipo KWW con un exponente β_H que disminuye con la temperatura, tomando un valor $\beta_H \sim 0.5$ para las temperaturas más bajas. Ello quiere decir que el espectro de tiempos de relajación del sistema tras una perturbación de temperatura es bastante ancho. En la Tabla 6.6 damos los valores de los exponentes de las KWW y los tiempos medios de relajación asociados con las funciones de correlación de entalpía y volumen, y en las Figuras 6.26 y 6.27 hemos representado el logaritmo de los tiempos medios de relajación en función de la inversa de la temperatura. De nuevo los círculos son el resultado de la simulación y los asteriscos los valores previstos por la aproximación de pares.

El tiempo medio de relajación del volumen tiene un mínimo en torno a $k_B T \sim 400$, y a partir de ahí aumenta al disminuir la temperatura. En esta

$k_B T$	β_H	$\langle \tau_H \rangle$	β_V	$\langle \tau_V \rangle$
500	0.806	5.844	0.944	6.766
400	0.892	3.999	1.003	5.689
350	0.892	3.482	1.005	6.288
300	0.458	3.780	1.016	8.326
250	0.533	5.060	0.987	12.328
225	0.499	6.335	1.030	17.921
200	0.500	13.328	1.077	25.314

Tabla 6.6: *Parámetros de ajuste a una KWW de las funciones de correlación de entalpía y volumen para $p = 4\omega/5$.*

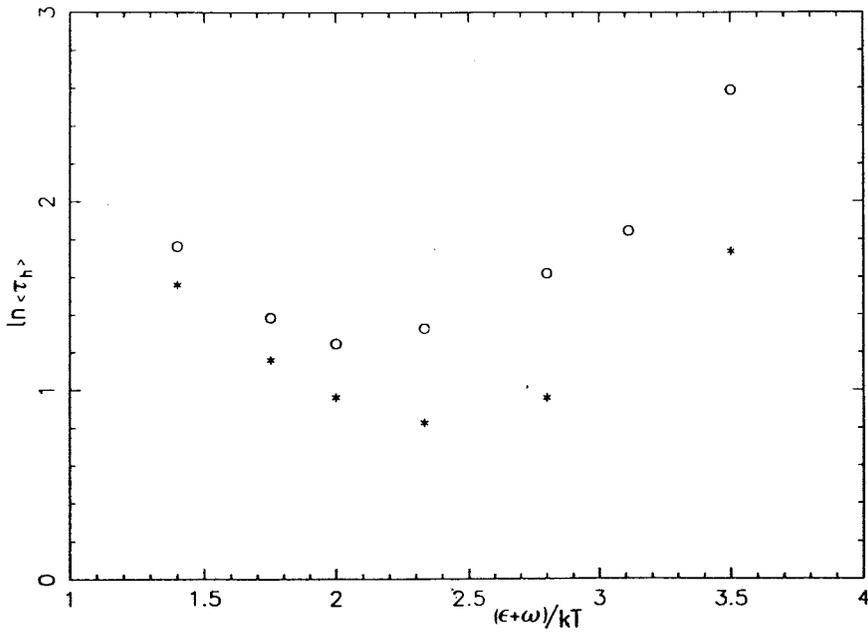


Figura 6.26: *Logaritmo del tiempo medio de relajación de entalpía frente a $(\epsilon + \omega)/k_B T$ para $p = 4\omega/5$. Los círculos son el resultado de la simulación y los asteriscos el de la aproximación de pares.*

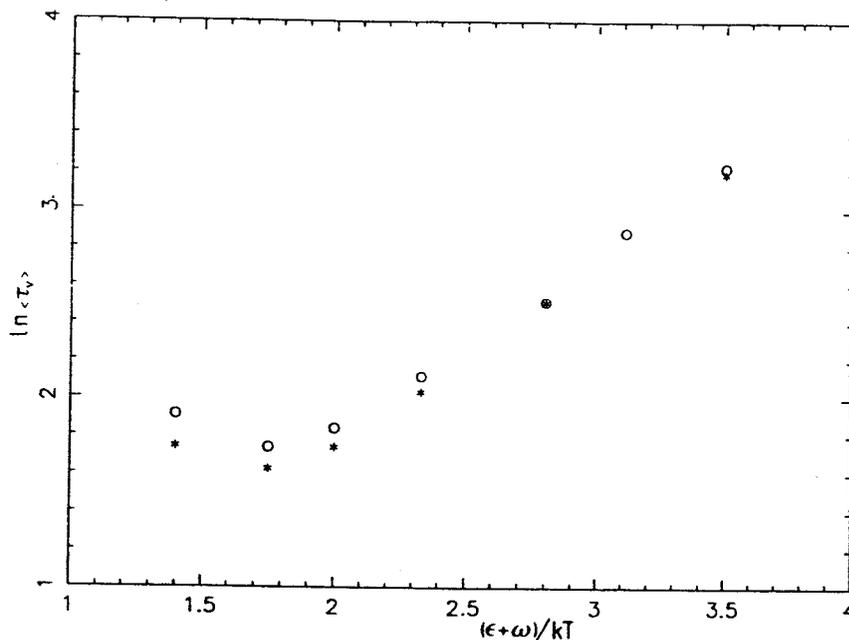


Figura 6.27: Logaritmo del tiempo medio de relajación de volumen frente a $(\epsilon + \omega)/k_B T$ para $p = 4\omega/5$. Los círculos son el resultado de la simulación y los asteriscos el de la aproximación de pares.

última zona, $\langle\tau_V\rangle$ presenta un comportamiento prácticamente Arrhenius con unos valores de los parámetros:

$$\langle\tau_V\rangle = \tau_{oV} e^{-\beta E_V} ,$$

con $\tau_{oV} = 1.123$ y $E_V = 0.880(\epsilon + \omega)$. Es decir, la entalpía de activación está próxima, aunque es algo menor, a la energía de un enlace.

Por su parte, el tiempo de relajación de la entalpía presenta un mínimo en torno a $k_B T \sim 350$, pero no aumenta mucho al disminuir la temperatura posteriormente. En cualquier caso, para $k_B T \leq 350$ tiene un comportamiento "normal", aumentando al disminuir la temperatura, lo que implica que al enfriar más rápidamente el sistema, debe salirse antes del equilibrio, que es lo que observábamos al estudiar el enfriamiento continuo. Por último, hemos de señalar que, para todas las temperaturas, el tiempo de relajación del volumen es mayor que el de la entalpía, siendo este efecto particularmente significativo a las temperaturas más bajas, cuando uno se hace el doble que el otro.

6.4.4 Discusión

La simulación de Monte Carlo del BF indica que la respuesta lineal de éste a una perturbación de temperatura o presión es fuertemente dependiente de la presión del sistema. En todos los casos, se obtiene una función respuesta que decae monótonamente, mostrando ϕ_V un comportamiento exponencial, mientras que ϕ_H puede ajustarse por una KWW cuyo parámetro β_H depende de la presión y la temperatura.

Al estudiar la respuesta del sistema a una perturbación de presión, se observa que, mientras que a presiones superiores a la crítica el tiempo medio de relajación aumenta al disminuir la temperatura, para la presión crítica y presiones inferiores a ella presenta un mínimo a una cierta temperatura T_0 . Algo análogo se observa en la respuesta en entalpía a una perturbación homogénea de temperatura: el comportamiento a presiones superiores a la crítica es normal, por debajo de la crítica se observa un mínimo del tiempo de relajación a una cierta temperatura, y cuando la presión es igual a la crítica el tiempo de relajación disminuye con la temperatura hasta alcanzar un valor prácticamente constante en torno a la unidad.

El hecho de que el tiempo de relajación disminuya con la temperatura en ciertos intervalos resulta extraño si pensamos que una parte de las barreras que el sistema tiene que superar para alcanzar el equilibrio son de tipo energético, y, por consiguiente, cuanto menor sea la temperatura del sistema, más difícil debe resultarle a éste superar dichas barreras. Pero en este análisis estamos olvidando un ingrediente esencial: no sólo hay que tener en cuenta lo difícil que le sea al sistema superar una barrera, sino cuántas barreras tiene el sistema que superar. Es decir, el que la barrera sea más alta puede compensarse porque la estructura a la que tiene que relajar esté más próxima o el llegar a ella resulte más sencillo (no tengan que producirse reordenamientos complicados en el sistema). Ello resulta especialmente claro cuando la presión es igual a la crítica: a bajas temperaturas la estructura del sistema prácticamente no cambia, con lo que relaja inmediatamente tras una perturbación. El hecho de que las barreras se vuelvan más altas prácticamente no afecta a la relajación. En este sentido, quizá resultara conveniente hablar de barreras efectivas entrópicas, tal como vimos en el Capítulo 3 que se hace a un nivel puramente empírico dentro de teorías como la de Adam y Gibbs [17].

Otro aspecto que resulta interesante es la comparación de los tiempos de relajación tras una perturbación de temperatura en los casos de presión

constante y volumen constante. Resulta evidente a partir de los resultados obtenidos que a bajas temperaturas la relajación a volumen constante, $N = 2M$, requiere un tiempo órdenes de magnitud mayor que el que es necesario a presión constante, incluso para las presiones en que éste es mayor. Así, para $k_B T = 225$ el tiempo de relajación a volumen constante es igual a $\langle \tau \rangle = 1201.56$, mientras que a una presión $p = 3\omega/2$ se obtiene $\langle \tau \rangle = 37.5$. Hay dos órdenes de magnitud prácticamente de diferencia. Este hecho ya lo preveíamos cuando introdujimos la dinámica a presión constante, y es consecuencia de que, al poder el sistema crear y destruir huecos donde le sea necesario, no son necesarios reordenamientos complicados que afecten a gran parte del sistema y que retardan la relajación de forma significativa.

Por último, comparando los tiempos de relajación que se obtienen a las tres presiones, se observa que, en el caso de la relajación del volumen, el tiempo más pequeño corresponde a la presión crítica para un valor dado de la temperatura, y el obtenido para $p = 3\omega/2$ es mayor que el que se obtiene para $p = 4\omega/5$. Lo mismo se observa en el caso de la entalpía, tal y como cabía esperar a partir del comportamiento observado al enfriar el sistema.

En conclusión, la respuesta lineal del fluido reticular es significativamente distinta según consideremos una perturbación de temperatura o presión. La segunda es prácticamente exponencial, mientras que la primera puede ajustarse a una función KWW. Pero lo más importante es que las características de la relajación dependen tanto cuantitativa como cualitativamente del valor de la presión: no sólo cambia el valor del tiempo de relajación, sino también la dependencia de éste respecto de la temperatura. Además, en todos los casos, la posibilidad de crear y destruir huecos facilita la relajación del sistema enormemente respecto del caso de volumen constante, y parece convertirse en el mecanismo dominante de la relajación.

6.5 Aproximación de pares

La aproximación de pares en el caso de presión constante presenta ciertas diferencias respecto del de volumen constante, no sólo porque hay que incluir procesos que allí no eran posibles, sino también porque hay una ley de conservación menos que en aquel caso. Además, hay que distinguir entre las funciones respuesta a una perturbación de temperatura y a una perturbación

de presión. Aunque las ecuaciones de evolución en ambos casos son idénticas, las condiciones iniciales a considerar en ambos casos son distintas.

Sea $N_{\alpha\beta}$ el número de parejas $\alpha\beta$ presentes en nuestro sistema. Definimos la concentración de pares $\alpha\beta$ como

$$x_{\alpha\beta} = \frac{N_{\alpha\beta}}{M}, \quad (6.9)$$

donde notemos que ahora $x_{\alpha\beta}$ es la concentración por partícula en vez de por sitio, como la definimos a volumen constante. Ello se debe a que ahora el número de sitios del sistema es variable. La conservación del número de partículas implica que

$$x_{mm} + \frac{1}{2}x_{mb} + \frac{1}{2}x_{mh} = x_m = 1. \quad (6.10)$$

Al igual que en el caso de volumen constante, las concentraciones de pares $\alpha\beta$ se relacionan con la concentración de la especie α mediante la relación:

$$x_\alpha = x_{\alpha\alpha} + \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{x_{\alpha\beta}}{2}, \quad (6.11)$$

y las probabilidades condicionales de que, dado que el sitio i está ocupado por la especie α , el $i - 1$ lo esté por la especie β , tienen la misma forma que a volumen constante. En la Tabla 6.7 detallamos los procesos que contribuyen a la variación del número de pares del sistema. Evidentemente, están todos los que estaban a volumen constante, porque todos ellos siguen siendo posibles, pero hay que incluir la destrucción y creación de huecos en aquellos sitios en que es posible de acuerdo con las reglas dinámicas que rigen el sistema. A partir de dicha Tabla construimos las ecuaciones de evolución del sistema en la aproximación de pares:

$$\frac{dx_{mm}}{dt} = \frac{W(-\varepsilon - pl_o) x_{mh}^2}{4 x_h} - W(\varepsilon) \frac{x_{mm} x_{mh} x_{hh}}{x_h}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{W(-\varepsilon) x_{mh}^3}{4 x_h} - W(\varepsilon + pl_o) x_{mm} \\
\frac{dx_{mb}}{dt} &= \frac{W(-\varepsilon - \omega) x_{mh}^2}{2 x_h} - \frac{W(\varepsilon + \omega) x_{mb}^2}{2 x_b}, \\
\frac{dx_{mh}}{dt} &= -\frac{W(-\varepsilon - \omega) x_{mh}^2}{2 x_h} - \frac{W(-\varepsilon - pl_o) x_{mh}^2}{2 x_h} + \frac{W(\varepsilon + \omega) x_{mb}^2}{2 x_b}, \\
& + 2W(\varepsilon) \frac{x_{mm} x_{mh} x_{hh}}{x_h} - \frac{W(-\varepsilon) x_{mh}^3}{2 x_h} + 2W(\varepsilon + pl_o) x_{mm}, \\
\frac{dx_{hh}}{dt} &= -W(\varepsilon) \frac{x_{mm} x_{mh} x_{hh}}{x_h} + \frac{W(-\varepsilon) x_{mh}^3}{4 x_h} \\
& - \frac{W(-pl_o) x_{mh} x_{hh}}{2 x_h} + \frac{W(pl_o)}{2} x_{mh}. \tag{6.12}
\end{aligned}$$

En estas ecuaciones hemos definido $W(x)$ como

$$W(x) = \frac{1}{2\tau_o} \left[1 - \tanh \frac{x}{2k_B T} \right]. \tag{6.13}$$

Como ya indicamos al introducir la dinámica a presión constante, la propiedad que determina ahora la probabilidad de transición entre dos configuraciones es la diferencia de entalpía entre las mismas.

Las ecuaciones (6.12) no son independientes, debido a la ley de conservación del número de partículas, por lo que podemos eliminar una de ellas. Tenemos entonces que la evolución del sistema está gobernada por tres ecuaciones de evolución y la ley de conservación. Esto nos permite de manera efectiva eliminar una de las variables. Concretamente, nosotros hemos eliminado x_{mh} , expresando la evolución del sistema en términos de x_{mm} , x_{mb} y x_{hh} .

6.5.1 Solución estacionaria.

La solución estacionaria de las ecuaciones de evolución se obtiene haciendo las derivadas temporales (6.12) iguales a cero. De igualar a cero la derivada de x_{mb} resulta:

Proceso	Velocidad	Número	ΔN_{mm}	ΔN_{mb}	ΔN_{mh}	ΔN_{hh}
$mh m \rightarrow mb m$	$W(-\varepsilon - \omega)$	$\frac{N_{mh} x_{mh}}{4x_h}$	0	+2	-2	0
$mh m \rightarrow mm$	$W(-p - \varepsilon)$	$\frac{N_{mh} x_{mh}}{4x_h}$	+1	0	-2	0
$mb m \rightarrow mh m$	$W(\varepsilon + \omega)$	$\frac{N_{mb} x_{mb}}{4x_b}$	0	-2	+2	-1
$hh mm \rightarrow hm hm$	$W(\varepsilon)$	$\frac{N_{hh} x_{mh} x_{mm}}{x_h}$	-1	0	+2	-1
$mm hh \rightarrow mh mh$	$W(\varepsilon)$	$\frac{N_{hh} x_{mh} x_{mm}}{x_h}$	-1	0	+2	-1
$mh mh \rightarrow mm hh$	$W(-\varepsilon)$	$\frac{N_{mh} x_{mh}^2}{4x_h}$	+1	0	-2	+1
$hm hm \rightarrow hh mm$	$W(-\varepsilon)$	$\frac{N_{mh} x_{mh}^2}{4x_h}$	+1	0	-2	+1
$mhh \rightarrow mh$	$W(-p)$	$\frac{N_{mh} x_{hh}}{x_h}$	0	0	0	-1
$h h m \rightarrow h m$	$W(-p)$	$\frac{N_{mh} x_{hh}}{x_h}$	0	0	0	-1
$mh \rightarrow mhh$	$W(p)$	$\frac{N_{mh}}{2}$	0	0	0	+1
$hm \rightarrow hhm$	$W(p)$	$\frac{N_{mh}}{2}$	0	0	0	+1
$mm \rightarrow mh m$	$W(\varepsilon + p)$	N_{mm}	-1	0	+2	0

Tabla 6.7: *Procesos que cambian el número de pares del sistema a presión constante.*

$$x_{hh} = \frac{AD}{2x_{mb}}(2 - 2x_{mm} - x_{mb})^2 - 1 + x_{mm} + \frac{x_{mb}}{2}. \quad (6.14)$$

Igualando a cero las derivadas de x_{mm} y x_{mh} , sumando las ecuaciones y sustituyendo la forma de x_{mm} , se obtiene

$$\begin{aligned} -\frac{x_{mm}}{1+A} \left(2 - 2x_{mm} - x_{mb} - \frac{x_{mb}}{AD}\right) - \frac{x_{mb}}{2(1+A)D} (2 - 2x_{mm} - x_{mb}) \\ - \frac{x_{mm}}{(1+AJ)} + \frac{Jx_{mb}}{2D(1+AJ)} = 0 \end{aligned} \quad (6.15)$$

Si en vez de sumar las ecuaciones anteriores las restamos, la ecuación que resulta es

$$\begin{aligned} -\frac{x_{mm}}{1+A} \left(2 - 2x_{mm} - x_{mb} - \frac{x_{mb}}{AD}\right) - \frac{x_{mb}}{2(1+A)D} (2 - 2x_{mm} - x_{mb}) \\ - \frac{1}{2(1+J)} (2 - 2x_{mm} - x_{mb}) - \frac{J}{2(1+J)} \left(2 - 2x_{mm} - x_{mb} - \frac{x_{mb}}{AD}\right) = 0. \end{aligned} \quad (6.16)$$

A partir de las ecuaciones (6.15) y (6.16) podemos escribir

$$\begin{aligned} \frac{x_{mm}}{1+AJ} - Jx_{mb}2D(1+A) + \frac{2 - 2x_{mm} - x_{mb}}{2(1+J)} \\ - \frac{J}{2(1+J)} \left(2 - 2x_{mm} - x_{mb} - \frac{x_{mb}}{AD}\right) = 0, \end{aligned} \quad (6.17)$$

que lleva a

$$x_{mm} = \frac{AD(1-J)(1+AJ) + J(A-1)}{AJ(J-1) + 2J} \frac{x_{mb}}{2AD} + \frac{(J-1)(1+AJ)}{AJ(J-1) + 2J} \quad (6.18)$$

Cuando se introduce esta forma de x_{mm} en la ecuación (6.15), se obtiene una ecuación de segundo grado en x_{mb} cuyas soluciones son:

$$\begin{aligned}
 x_{mb}^{(1)} &= \frac{2AD(J-1)}{AJ^2 + ADJ + AJ + J - AD}, \\
 x_{mb}^{(2)} &= \frac{AD(2 + 4J + 3AJ - A^2J + 3AJ^2 + A^2J^2)}{AD + j - 2AJ + A^2J + ADJ + A^2DJ + A^2DJ^2}.
 \end{aligned}
 \tag{6.19}$$

Teniendo en cuenta que A , D y J son mayores que la unidad, es fácil comprobar que $x_{mb}^{(2)}$ es mayor que 2, lo que no tiene sentido físico. En consecuencia, hay que descartar esa solución. Por su parte, $x_{mb}^{(1)}$ coincide con la solución de equilibrio, y cuando se sustituye en las ecuaciones correspondientes se obtienen también los valores de equilibrio de x_{mm} , x_{hh} y x_{mh} . En consecuencia, la solución estacionaria de las ecuaciones de evolución del BF a presión constante en la aproximación de pares coincide con la de equilibrio.

6.5.2 Respuesta lineal.

Para estudiar la respuesta lineal del sistema, linealizamos las ecuaciones (6.12) en torno al equilibrio. Para ello, escribimos

$$\begin{aligned}
 x_{mm}(t) &= x_{mm}^{eq} + \gamma u(t) \\
 x_{mb}(t) &= x_{mb}^{eq} + \gamma v(t) \\
 x_{hh}(t) &= x_{hh}^{eq} + \gamma w(t).
 \end{aligned}
 \tag{6.20}$$

Introduciendo estas expresiones en las ecuaciones (6.12) y quedándonos con los términos lineales en γ se obtienen las ecuaciones de evolución

$$\begin{aligned}
 \frac{du(t)}{dt} &= c_{11}u(t) + c_{12}v(t) + c_{13}w(t) \\
 \frac{dv(t)}{dt} &= c_{21}u(t) + c_{22}v(t) + c_{23}w(t) \\
 \frac{dw(t)}{dt} &= c_{31}u(t) + c_{32}v(t) + c_{33}w(t),
 \end{aligned}
 \tag{6.21}$$

donde los coeficientes c_{ij} dependen de la temperatura y presión del sistema, y vienen dados por:

$$\begin{aligned}
 c_{11} &= -\frac{B_1(A, J)}{B_7(A, J)} & c_{12} &= -\frac{B_2(A, J)}{2B_7(A, J)} \\
 c_{13} &= -\frac{B_3(A, J)}{B_7(A, J)} & c_{21} &= \frac{-2AD(J-1)^2}{(1+AD)J^2} \\
 c_{22} &= \frac{-J^2(1+AD) - AD}{(1+AD)J^2} & c_{23} &= \frac{-2AD(J-1)^2}{(1+AD)J^2} \\
 c_{31} &= -\frac{B_4(A, J)}{B_7(A, J)} & c_{32} &= -\frac{B_5(A, J)}{2B_7(A, J)} \\
 c_{33} &= -\frac{B_6(A, J)}{B_7(A, J)}, & &
 \end{aligned} \tag{6.22}$$

donde hemos definido

$$\begin{aligned}
 B_1(A, J) &= A^2D(1+A) - J \left[AD(1+A)^2 - A^3 + 5A - 2 \right] + J^4A^2(1+A) \\
 &\quad - J^2 \left[AD(A^2 - 1) + 6A(A - 1) + A^3 - 1 \right] \\
 &\quad - J^3 \left[A^3 - 5A^2 - 2A - A^2D(1+A) \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B_2(A, J) &= A(J-1) \left[AJ^2(1+A)(J+D) + 5J(1+AJ) \right] \\
 &\quad + A(J-1) \left[-A^2(J+D) + J^2 - AD \right]
 \end{aligned}$$

$$B_3(A, J) = A(J-1)^2 \left[A^2J(A-1) + AD(1+A)(J-1) + 3J(1+J) \right]$$

$$\begin{aligned}
 B_4(A, J) &= AD(1+A) + AJ \left[AD(J-2A) + (D+AJ)(J-2) + J-4 \right] \\
 &\quad + J^2(3+A+5AJ)
 \end{aligned}$$

$$B_5(A, J) = (J - 1) \left[(A + 1)AD(J - 1) + A^2J(J - 1) + AJ(4 + 5J) + J \right]$$

$$B_6(A, J) = (J - 1)^2 \left[(A + 1)AD(J - 1) + A^2J(J - 1) + J(1 + 2A + 3AJ) \right]$$

$$B_7(A, J) = J(1 + A)(1 + AJ) \left[A(J - 1)(J + D) + J(1 + AD) \right] .$$

La solución del sistema lineal de ecuaciones (6.21) es una combinación lineal de exponenciales de la forma

$$\begin{pmatrix} u(t) \\ v(t) \\ w(t) \end{pmatrix} = \alpha_1 \underline{n}_1 e^{\lambda_1 t} + \alpha_2 \underline{n}_2 e^{\lambda_2 t} + \alpha_3 \underline{n}_3 e^{\lambda_3 t} \quad (6.23)$$

siendo \underline{n}_i , λ_i los autovectores y autovalores de la matriz de los coeficientes,

$\{c_{ij}\}$. Los coeficientes α_i quedan determinados a partir de las condiciones iniciales con que tengamos que resolver el problema. En este caso, hay que considerar dos tipos de condiciones iniciales: las que corresponden a una perturbación de temperatura, y las que corresponden a una perturbación de presión.

Cuando estamos interesados en estudiar la respuesta lineal del sistema a una perturbación de temperatura, consideramos como condición inicial la concentración de equilibrio a una temperatura ligeramente distinta. Como ya vimos en el caso de volumen constante, ello supone sustituir en las expresiones de equilibrio A por $(A + \gamma)$, D por $(A + \gamma)^\mu$, y J por $(A + \gamma)^\lambda$, y quedarnos con los términos lineales en γ . Recordemos que

$$\mu = \frac{\omega}{\varepsilon}, \quad (6.24)$$

y hemos definido, además

$$\lambda = \frac{p}{\varepsilon}. \quad (6.25)$$

De esta forma se obtiene:

$$\begin{aligned} u_T(0) &= \frac{\lambda J^2 + (\lambda - 1)J(J - 1)}{J + AJ + (J - 1) + AD(J - 1)} - AJ(J - 1) \times \\ &\quad \frac{\lambda(JA^{-1} + J(J + D)) + (J - 1)[(1 + \lambda)J + (1 + \mu)D]}{[J + AJ(J - 1) + AD(J - 1)]^2} \\ v_T(0) &= \frac{2\lambda AD + 2(1 + \mu)D(J - 1)}{J + AJ + (J - 1) + AD(J - 1)} - 2AD(J - 1) \times \\ &\quad \frac{\lambda JA^{-1} + \lambda J^2 + \lambda AD + (1 + \lambda)J(J - 1) + (1 + \mu)D(J - 1)}{[J + AJ(J - 1) + AD(J - 1)]^2} \\ w_T(0) &= \frac{\lambda AJ(J - 1)^{-1} - \lambda J^2 A^{-1}(J - 1)^{-2}}{J + AJ + (J - 1) + AD(J - 1)} - \frac{J}{J - 1} \times \\ &\quad \frac{\lambda J(J + A^{-1}) + \lambda AD + (1 + \lambda)J(J - 1) + (1 + \mu)D(J - 1)}{[J + AJ(J - 1) + AD(J - 1)]^2} \end{aligned} \quad (6.26)$$

Cuando estamos interesados en estudiar la respuesta a una perturbación de presión, la condición inicial será la de equilibrio a una presión ligeramente distinta. Como la presión sólo aparece en las expresiones de equilibrio de x_{mm} , x_{mb} y x_{hh} a través de J , basta sustituir en ellas J por $(J + \gamma)$, y quedarnos con los términos lineales en γ . Se obtiene en este caso,

$$\begin{aligned} u_p(0) &= \frac{A[AD - 2ADJ + J^2(1 + AD)]}{[AD(J - 1) + J(1 - A) + AJ^2]^2} \\ v_p(0) &= \frac{-2AD[A(J - 1)^2 - 1]}{[AD(J - 1) + J(1 - A) + AJ^2]^2} \\ w_p(0) &= \frac{AD(J^2 - 1) + J^2 + 2AJ^2(J - 1)}{[AD(J - 1) + J(1 - A) + AJ^2]^2} \end{aligned} \quad (6.27)$$

Una vez que tenemos determinados $u(t)$, $v(t)$ y $w(t)$ podemos calcular las funciones respuesta de la entalpía y volumen, que son las que se relacionan de manera directa con las funciones de correlación obtenidas en la simulación. Las expresiones de la entalpía y volumen en función de las concentraciones de pares del sistema vienen dadas por

$$h = -\varepsilon x_{mm} - (\varepsilon + \omega) \frac{x_{mb}}{2} + p(x_{mm} + x_{mb} + x_{mh} + x_{hh}) \quad (6.28)$$

$$l = x_{mm} + x_{mb} + x_{mh} + x_{hh}, \quad (6.29)$$

que, teniendo en cuenta

$$x_{mh} = 2 - 2x_{mm} - x_{mb}$$

y la relación de las concentraciones de pares con $u(t)$, $v(t)$ y $w(t)$, llevan a

$$\phi_H(t) = \frac{-u(t) - \frac{1+\mu}{2}v(t) + \lambda[w(t) - u(t)]}{-u(0) - \frac{1+\mu}{2}v(0) + \lambda[w(0) - u(0)]}, \quad (6.30)$$

$$\phi_l(t) = \frac{w(t) - u(t)}{w(0) - u(0)}. \quad (6.31)$$

A continuación describimos los resultados obtenidos en esta aproximación. Estudiaremos en primer lugar la respuesta a una perturbación de temperatura, y seguidamente, a una de presión.

6.5.3 Perturbación de temperatura

La respuesta lineal a una perturbación de temperatura se obtiene resolviendo las ecuaciones (6.21) con las condiciones iniciales $u_T(0)$, $v_T(0)$, $w_T(0)$, y los valores correspondientes de la presión y temperatura del sistema. Una vez que tenemos resueltas las ecuaciones, podemos evaluar $\phi_H(t)$, y comparar con la función de correlación de la entalpía que obtuvimos en la simulación. Para todas las presiones y temperaturas estudiadas, $\phi_H(t)$ resulta ser la combinación de tres exponenciales decrecientes, siendo positivos los coeficientes de las tres exponenciales. En consecuencia, la función respuesta decae monótonamente a cero, lo que coincide con los resultados de la simulación.

El tiempo medio de relajación se define como

$$\langle \tau_H \rangle = \int_0^{\infty} dt \phi_H(t) \quad (6.32)$$

y será una combinación lineal de los tiempos de relajación de las tres exponenciales que aparecen en la expresión de $\phi_H(t)$.

En la Tabla (6.8) damos los valores de los tiempos de relajación de la función respuesta en entalpía para las tres presiones estudiadas: $p = 3\omega/2$, $p = \omega$, $p = 4\omega/5$, para distintos valores de la temperatura.

En las Figuras (6.22), (6.23) y (6.24) comparamos los tiempos medios obtenidos con la simulación (círculos) y con la aproximación de pares (asteriscos). Aunque el acuerdo no es perfecto, es evidente que la aproximación de pares predice bastante bien el tiempo medio de relajación del sistema a todas las presiones. En el caso de que la presión sea igual a la crítica, la simulación indica que el tiempo medio de relajación se hace constante a bajas temperaturas, y del orden de la unidad, mientras que el que se obtiene a partir de la aproximación de pares sigue disminuyendo al disminuir la temperatura. Ello no implica necesariamente un desacuerdo, porque además de que los tiempos de relajación de la simulación y la aproximación de pares siguen siendo del mismo orden, los errores introducidos por la simulación hacen prácticamente imposible distinguir entre valores del tiempo de relajación comprendidos en un intervalo de 0.5 en torno a la unidad.

Del hecho de que la aproximación de pares proporcione adecuadamente el tiempo medio de relajación de la entalpía no debe deducirse que proporcione correctamente la función de relajación, como ya vimos en el caso del

$k_B T$	$\langle \tau_H \rangle (p = 3\omega/2)$	$\langle \tau_H \rangle (p = \omega)$	$\langle \tau_H \rangle (p = 4\omega/5)$
500	2.451	3.286	4.763
400	2.904	2.213	3.196
350	3.880	1.764	2.623
300	6.350	1.375	2.295
250	13.376	1.053	2.613
200	37.267	0.795	5.672
150	160.116	0.616	31.654
100	2001.561	0.521	516.205

Tabla 6.8: *Tiempos medios de relajación de la función respuesta de la entalpía tras una perturbación de temperatura en la aproximación de pares.*

modelo de Ising facilitado monodimensional. En este caso, sin embargo, la función respuesta prevista por la aproximación de pares coincide, al menos cualitativamente, con el resultado de la simulación, dependiendo la bondad del ajuste de la presión y temperaturas consideradas. En la Figura (6.28) hemos representado la función respuesta para $k_B T = 500$, y dos valores de la presión, $p = 3\omega/2$ y $p = 4\omega/5$. En ambos casos los puntos son el resultado de la simulación y la línea continua el resultado de la aproximación de pares. Como puede verse, aunque ambos resultados no se superponen exactamente, la aproximación de pares predice bastante bien la forma de la función respuesta. Esto quiere decir, además, que la superposición de unas pocas exponenciales puede llevar a un comportamiento KWW para tiempos intermedios.

Los resultados que hemos discutido aquí indican que la aproximación de pares proporciona de forma bastante satisfactoria la función respuesta de la entalpía tras una perturbación de temperatura. Cuando hicimos un análisis similar en el caso de volumen constante, el acuerdo entre la aproximación y la simulación de Monte Carlo era bastante peor, lo que sólo puede explicarse por la diferencia de los mecanismos de relajación dominantes en ambos casos. Cuando el sistema está a presión constante, la relajación tiene lugar fundamentalmente por la creación y destrucción de enlaces y huecos, y no por el mecanismo difusivo que gobierna la relajación del sistema a volumen

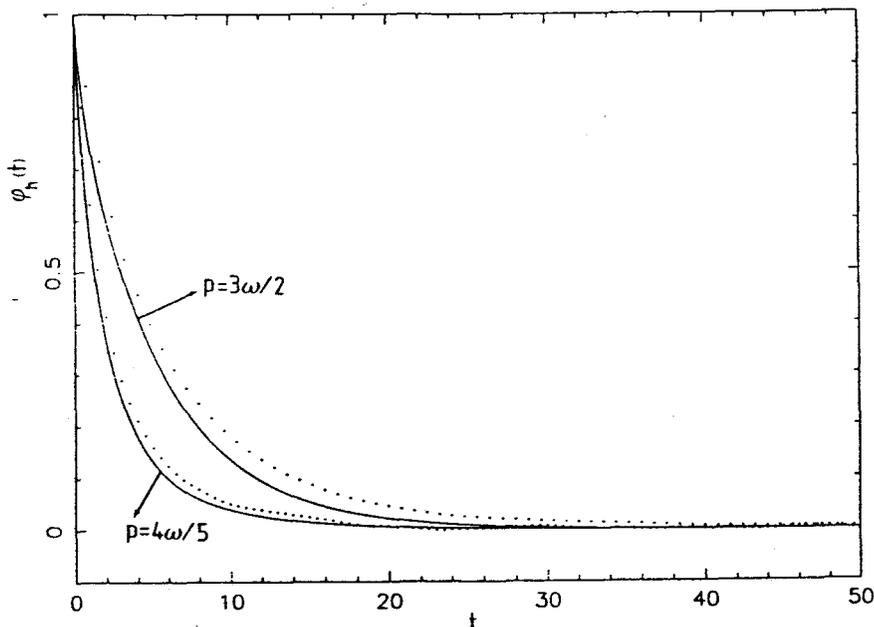


Figura 6.28: Comparación de la función respuesta a una perturbación de temperatura obtenida con la simulación (círculos) y la aproximación de pares (línea continua) para las presiones $p = 3\omega/2$ y $p = 4\omega/5$.

constante. Para comprobar que esto es así, hemos eliminado de las ecuaciones de evolución de los $x_{\alpha\beta}$ en la aproximación de pares todos los mecanismos que no correspondan a creación y destrucción de enlaces y huecos. Se obtienen de esta forma unas ecuaciones distintas de las (6.12), pero cuya solución estacionaria es también la de equilibrio. Procediendo de manera idéntica que en el caso discutido en el apartado anterior, se obtienen unos tiempos de relajación prácticamente iguales, aunque algo más pequeños, que los dados en la Tabla 6.8. Es decir, los procesos relevantes a presión constante son la creación y destrucción de huecos y enlaces. Dado que estos dos procesos los describe correctamente la aproximación de pares, el acuerdo con la simulación es mucho mejor que el obtenido a volumen constante.

6.5.4 Perturbación de presión

Para estudiar la respuesta del sistema a una perturbación de presión, utilizaremos las condiciones iniciales $u_p(0)$, $v_p(0)$ y $w_p(0)$ al resolver las ecuaciones (6.21), y evaluar $\phi_V(t)$. De nuevo la aproximación de pares proporciona una función respuesta que es combinación de tres exponenciales formal-

$k_B T$	$\langle \tau_V \rangle (p = 3\omega/2)$	$\langle \tau_V \rangle (p = \omega)$	$\langle \tau_V \rangle (p = 4\omega/5)$
500	5.025	4.650	5.708
400	7.402	5.372	5.077
350	9.914	6.773	5.691
300	14.486	9.660	7.655
250	24.286	16.037	12.345
200	51.881	32.932	24.281
150	179.428	106.348	72.063
100	2027.579	1096.645	590.020

Tabla 6.9: *Tiempos medios de relajación del volumen tras una perturbación de presión en la aproximación de pares.*

mente, pero en la práctica esta combinación se reduce a una sola exponencial en la mayoría de los casos, porque los coeficientes de las otras dos son muy pequeños. Esto está de acuerdo con el decaimiento exponencial de $\phi_V(t)$ observado en la simulación. A partir de la función respuesta podemos calcular el tiempo medio de relajación del sistema. En la Tabla (6.9) damos los valores de ese $\langle \tau_V \rangle$ obtenido en la aproximación de pares para las tres presiones estudiadas.

En las Figuras (6.23), (6.25) y (6.27) comparamos los resultados de la simulación y la aproximación de pares para $\langle \tau_V \rangle$. El acuerdo en este caso es prácticamente perfecto. La aproximación de pares proporciona casi con total exactitud el tiempo medio de relajación del volumen tras una perturbación de presión, y la forma de dicha función de relajación. Ello se debe a que la variación del volumen tiene lugar mediante la creación y destrucción de huecos, proceso que en la aproximación de pares se describe correctamente.

El acuerdo entre la aproximación de pares y la simulación es en este caso mejor que en la respuesta a una perturbación de temperatura, aun siendo aquél también satisfactorio. Ello se debe a que en la relajación de la entalpía tienen todavía una cierta importancia los reordenamientos del sistema. Sin embargo, en la relajación del volumen estos mecanismos no intervienen, y todos los procesos que contribuyen a la relajación son tenidos en cuenta adecuadamente por la aproximación de pares.

6.6 Discusión.

El estudio del fluido reticular con enlaces a presión constante muestra que las propiedades del mismo dependen fuertemente de la presión del sistema. Así, la transición vítrea de laboratorio depende del valor de la presión, desapareciendo cuando ésta es igual a la crítica. Además, se encuentra que cuando los enfriamientos se realizan en condiciones de presión constante, el sistema se separa del equilibrio a temperaturas más bajas que cuando se realizaban a presión constante. Ello es señal, y los estudios de la respuesta lineal del sistema así lo confirman, de que los tiempos de relajación a volumen constante son sensiblemente mayores que a presión constante. Este hecho puede entenderse como una manifestación de que la relajación a volumen constante requiere reordenamientos que afectan a una región mayor del sistema conforme bajamos la temperatura. El mecanismo de relajación a presión constante, por el contrario, no involucra a regiones progresivamente mayores al disminuir T , puesto que los huecos ahora no hay que difundirlos por clusters de partículas, sino que se crean y se destruyen allí donde al sistema le es necesario.

La variación de la presión del sistema tiene consecuencias muy importantes sobre la dependencia del tiempo medio de relajación respecto de la temperatura, encontrándose incluso casos en que el tiempo de relajación disminuye al disminuir la temperatura. Las características de la relajación, por otra parte, dependen de que se perturbe la temperatura o la presión del sistema, encontrándose en algunos casos diferencias muy notables tanto en la forma de la función respuesta como en los tiempos medios de relajación. Especialmente significativo es el caso $p = \omega$, en que, a temperaturas bajas, el tiempo medio de relajación de una perturbación de temperatura es del orden de la unidad, mientras que el de una perturbación de presión es del orden de 10^3 .

Por último, la aproximación de pares proporciona de manera correcta la función respuesta y el tiempo medio de relajación en el caso de presión constante, siendo el acuerdo total en el caso de una perturbación de presión. Ello se debe a que los procesos dinámicos relevantes en el sistema en este caso son descritos adecuadamente por la aproximación de pares: no es necesario considerar grupos mayores de partículas para describir correctamente la dinámica del sistema.

Capítulo 7

Conclusiones

A continuación presentamos, en forma resumida, los principales aspectos y conclusiones de nuestro trabajo, así como algunos temas cuyo estudio consideramos de interés en base a los resultados obtenidos.

1. Se ha realizado una revisión crítica del modelo de vidrio de Gibbs y DiMarzio, identificando el ingrediente esencial que hace que el modelo presente una transición vítrea ideal, y que está asociado con la forma de la función de distribución de estados en el límite de bajas energías. También se ha demostrado que la inclusión del efecto de las vibraciones en el modelo hace disminuir la temperatura de la transición, aunque, en general, no la anula.
2. Se ha revisado la bibliografía concerniente a la verificación experimental de la teoría de Adam y Gibbs. La principal conclusión es que, a diferencia de lo que parece ser una opinión bastante extendida, las comprobaciones directas de la teoría son prácticamente inexistentes. Es nuestra opinión que no debe considerarse en absoluto la teoría de Adam y Gibbs como un resultado empírico verificado, con el que deban contrastarse los resultados de cualquier otra teoría.
3. En este mismo contexto, es importante diferenciar entre la teoría de Adam y Gibbs y la expresión VTF para el tiempo de relajación. En particular, no parece lícito presentar la verificación por un vidrio dado de la fórmula VTF como una prueba de que obedece la expresión de Adam y Gibbs para el tiempo medio de relajación.

4. Se han analizado las propiedades de relajación del modelo de Ising facilitado propuesto por Fredrickson y Andersen. En el caso monodimensional hemos llevado a cabo tanto simulaciones por ordenador como aproximaciones basadas en la dinámica de clusters. En el caso bidimensional, que ya había sido simulado por Fredrickson y Brawer, hemos comparado sus resultados con las predicciones de nuestra aproximación.
5. El modelo de Ising facilitado monodimensional muestra las características de la relajación de un vidrio fuerte, con un comportamiento Arrhenius del tiempo de relajación. Además, la evolución del sistema puede ser descrita bastante satisfactoriamente por una aproximación de campo medio al nivel de pares.
6. En el caso bidimensional, los resultados obtenidos mediante la aproximación de pares no son muy satisfactorios, aunque es importante destacar que dicha aproximación no lleva a ninguna transición de fase dinámica, transición que sí es predicha por otras teorías (EMA, desarrollo perturbativo diagramático, etc) y que no se observa en la simulación.
7. Se ha estudiado un modelo monodimensional de fluido reticular con enlaces, considerándose su evolución tanto a volumen constante como a presión constante. Las características de la relajación han resultado ser muy diferentes en ambos casos. A volumen constante, la relajación lineal del sistema muestra un comportamiento tipo Arrhenius, con una energía de activación grande. La función de relajación corresponde a un espectro ancho de tiempos de relajación, que puede ajustarse, en una zona intermedia de tiempos, mediante una función KWW. Estos comportamientos son característicos de los vidrios estructurales.
8. También se ha estudiado la dependencia de las propiedades residuales y las temperaturas ficticias respecto de la velocidad de enfriamiento, obteniéndose una ley de tipo potencial. Esto indica que, de un modo efectivo, la relajación del modelo a volumen constante puede asimilarse a un conjunto de sistemas de dos niveles independientes, todos ellos con la misma barrera de potencial. Lo mismo sucede en el caso de presión constante.
9. El mecanismo que hemos introducido para permitir que el modelo varíe su volumen a lo largo de su evolución ha resultado jugar un papel deter-

minante en la relajación del sistema a presión constante, especialmente a bajas temperaturas. El tiempo medio asociado a la relajación lineal muestra, a algunas presiones, un comportamiento anómalo, no creciendo uniformemente al disminuir la temperatura. Creemos que éste es uno de los aspectos del modelo que merece un análisis más profundo.

10. La diferente naturaleza de la relajación a volumen y a presión constante se pone claramente de manifiesto, también, cuando se tratan de describir los resultados mediante una aproximación teórica. Mientras que una teoría de campo medio reproduce la relajación lineal del sistema en el caso de presión constante, da resultados bastante malos cuando se aplica a la evolución a volumen constante. Una discusión basada en una imagen difusiva sugiere que la descripción de la relajación en este último caso requiere la consideración de una región de reordenamiento, en el sentido de Adam y Gibbs, cuyo tamaño aumenta al disminuir la temperatura.
11. Una conclusión general, y que consideramos importante, de este trabajo, es que las características de relajación presentadas por los vidrios estructurales no requieren para su explicación la introducción de complejos mecanismos que restrinjan artificialmente la evolución del sistema, como, por ejemplo, frustraciones. Tampoco es necesaria la introducción de desorden, aun cuando, desde un punto de vista efectivo, pueda resultar una imagen adecuada. Otro elemento, que tampoco es necesario, es la existencia de una transición vítrea ideal, termodinámica o dinámica.
12. Queremos precisar que la pregunta fundamental sigue siendo si realmente tiene sentido hablar de vidrios en general. Puede suceder que distintos vidrios respondan a mecanismos completamente distintos. Lo que nosotros hemos establecido es que mecanismos dinámicos muy sencillos a nivel individual, que no implican ningún tipo de transición de fase, llevan a un comportamiento dinámico del sistema que es análogo, en gran medida, al mostrado por los vidrios estructurales reales.

Apéndice A

Vibraciones del sistema

En este Apéndice vamos a relacionar el logaritmo de la función de partición vibracional, $\mathcal{D}(\lambda)$ y sus derivadas con algunas magnitudes físicas. La energía de vibración de un oscilador de frecuencia ω es:

$$E_v(\omega, T) = -\frac{\partial \ln \mathcal{D}(\lambda)}{\partial \beta} = -\frac{d \ln \mathcal{D}(\lambda)}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \beta}. \quad (\text{A.1})$$

Teniendo en cuenta que $\lambda = \beta \hbar \omega$, podemos reescribir esta expresión como

$$E_v(\omega, T) = -\hbar \omega \frac{d \ln \mathcal{D}(\lambda)}{d\lambda}. \quad (\text{A.2})$$

A partir de aquí, es ya trivial obtener para el calor específico vibracional la expresión

$$C_{V,v}(\omega, T) = \frac{\partial E_v}{\partial T} = \frac{(\hbar \omega)^2}{k_B T^2} \frac{d^2 \ln \mathcal{D}(\lambda)}{d\lambda^2}, \quad (\text{A.3})$$

y para la entropía de vibración

$$S_v = k_B [\ln \mathcal{D}(\lambda) + \beta E_v]. \quad (\text{A.4})$$

Apéndice B

Demostración de la relación (3.24)

Sea una función $\Phi(x, y)$, que presenta un máximo absoluto en (x_o, y_o) . Consideremos una función $\chi(x, y)$ definida como

$$\chi(x, y) = \Phi(x, y) + g(y) , \quad (\text{B.1})$$

que cumple la condición

$$\frac{dg(y)}{dy} > 0 . \quad (\text{B.2})$$

Supongamos que la función $\chi(x, y)$ tiene un máximo absoluto en (x_1, y_1) . Resulta entonces que

$$\chi(x_1, y_1) > \chi(x_o, y_o) ,$$

es decir,

$$\Phi(x_1, y_1) + g(y_1) > \Phi(x_o, y_o) + g(y_o)$$

ó,

$$\Phi(x_1, y_1) - \Phi(x_o, y_o) + g(y_1) - g(y_o) > 0 .$$

Pero, como $\Phi(x, y)$ tiene un máximo en (x_o, y_o) ,

$$\Phi(x_1, y_1) < \Phi(x_o, y_o) \quad (\text{B.3})$$

y, en consecuencia,

$$g(y_1) > g(y_o) . \quad (\text{B.4})$$

Teniendo en cuenta que $g(y)$ es una función creciente de y , la ecuación anterior implica que

$$y_1 > y_o . \quad (\text{B.5})$$

En nuestro caso concreto,

$$\Phi(x, y) = \ln \mathcal{P}(f, n_o) - \beta(E + pV) \quad (\text{B.6})$$

y

$$g(y) = 3xn_x \ln \mathcal{D}(\lambda) . \quad (\text{B.7})$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} \frac{dg(n_o)}{dn_o} &= 3xn_x \frac{d \ln \mathcal{D}(\lambda)}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \omega} \frac{\partial \omega}{\partial n_o} \\ &= \frac{\hbar}{k_B T} \frac{3xn_x}{\hbar \omega} \left| \frac{\partial \omega}{\partial n_o} \right| E_v > 0 . \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Consecuentemente, estamos en las condiciones requeridas para que se cumpla (B.5). Ello supone que

$$\tilde{n}_o(T, p) > \tilde{n}_{oc}(t, p) . \quad (\text{B.9})$$

El máximo de la función de partición, a una temperatura y presión dadas, se alcanza para un valor mayor del parámetro n_o cuando se consideran las vibraciones que en ausencia de ellas.

Apéndice C

Funciones de correlación y funciones respuesta

Vamos a estudiar la relación entre las funciones de correlación de un sistema y las funciones de respuesta lineal de determinadas propiedades a una perturbación. Consideraremos separadamente el caso de un sistema a volumen constante y a presión constante.

C.1 Sistema a volumen constante

El estado de equilibrio de un sistema a volumen constante viene descrito por el colectivo canónico. Por tanto, la probabilidad de equilibrio de una configuración dada \mathbf{x} es:

$$P_{eq}(\mathbf{x}) = \frac{e^{-\beta E(\mathbf{x})}}{\sum_{\mathbf{x}} e^{-\beta E(\mathbf{x})}}, \quad (\text{C.1})$$

siendo $\beta = 1/k_B T$ y $E(\mathbf{x})$ la energía del sistema. Consideraremos la función respuesta a una perturbación muy pequeña en temperatura, es decir, cómo relajan las propiedades del sistema cuando se encuentra en equilibrio a una temperatura $T + \Delta T$, y en $t = 0$ se disminuye su temperatura en ΔT , siendo

$$\frac{\Delta T}{T} \ll 1.$$

Definimos la función respuesta en energía como

$$\phi_E(t) = \frac{\langle E(t) \rangle - \langle E \rangle_T^{eq}}{\langle E(0) \rangle - \langle E \rangle_T^{eq}}, \quad (C.2)$$

donde $\langle \dots \rangle_T^{eq}$ indica promedio de equilibrio a la temperatura T , y $\langle E(t) \rangle$ es el valor medio de la energía en el instante t . Por definición,

$$\langle E(t) \rangle = \sum_x E(x)p(x, t) = \sum_x \sum_{x'} E(x)p(x, t|x', 0)p(x', 0), \quad (C.3)$$

donde $p(x, t)$ es la probabilidad de que el sistema esté en el estado x en el instante t , y $p(x, t|x', 0)$ es la probabilidad condicional de que el sistema esté en el estado x en el instante t , dado que estaba en el estado x' en $t = 0$. En nuestro caso, $p(x', 0)$ es la distribución de equilibrio a la temperatura $T + \Delta T$. Desarrollando esta condición inicial en potencias de ΔT y quedándonos únicamente con los términos lineales en ΔT (puesto que estamos interesados en la respuesta lineal), resulta:

$$p(x', 0) = p_T^{eq}(x') + \frac{\Delta E(x')}{k_B T^2} p_T^{eq}(x') \Delta T, \quad (C.4)$$

siendo

$$\Delta E(x') = E(x') - \langle E \rangle_T^{eq}, \quad (C.5)$$

el desplazamiento respecto del equilibrio. Sustituyendo (C.4) en (C.3), se obtiene:

$$\begin{aligned} \langle E(t) \rangle &= \sum_x \sum_{x'} E(x)p(x, t|x', 0)p_T^{eq}(x') + \\ &\sum_x \sum_{x'} \frac{E(x)\Delta E(x')}{k_B T^2} p(x, t|x', 0)p_T^{eq}(x') \Delta T. \end{aligned} \quad (C.6)$$

Definiendo la función de autocorrelación:

$$\langle \Delta E(t) \Delta E(0) \rangle_T^{eq} = \sum_x \sum_{x'} \Delta E(x) \Delta E(x') p(x, t | x', 0) p_T^{eq}(x'), \quad (C.7)$$

y teniendo en cuenta que, para C constante,

$$\langle C \Delta E(t) \rangle_{eq} = \sum_x \sum_{x'} C \Delta E(x) p(x, t | x', 0) p_T^{eq}(x') = 0, \quad (C.8)$$

resulta

$$\langle E(t) \rangle = \langle E \rangle_T^{eq} + \frac{\Delta T}{k_B T^2} \langle \Delta E(t) \Delta E(0) \rangle_T^{eq}. \quad (C.9)$$

Por tanto, la función respuesta lineal en energía a una perturbación de temperatura se relaciona con la función de autocorrelación de energía mediante la expresión:

$$\phi_E(t) = \frac{\langle \Delta E(t) \Delta E(0) \rangle_T^{eq}}{\langle \Delta E(0) \Delta E(0) \rangle_T^{eq}}. \quad (C.10)$$

C.2 Sistema a presión constante.

En el caso de un sistema a presión constante, la distribución de equilibrio es:

$$P_{p,T}^{eq} = \frac{e^{-\beta H(x)}}{\sum_x e^{-\beta H(x)}}, \quad (C.11)$$

donde $H(x)$ es la entalpía del sistema en la configuración x . Hemos puesto explícitamente los subíndices p y T a la distribución para indicar que corresponde a una temperatura y presión fijas. Resulta evidente que en este caso la entalpía juega un papel equivalente al que jugaba la energía cuando el volumen era constante. Procediendo de manera análoga a como hacíamos

antes, se obtiene que la función respuesta en entalpía a una perturbación de temperatura se relaciona con la función de autocorrelación de la entalpía mediante la expresión

$$\phi_H(t) = \frac{\langle H(t) \rangle - \langle H \rangle_{p,T}^{eq}}{\langle H(0) \rangle - \langle H \rangle_{p,T}^{eq}} = \frac{\langle \Delta H(t) \Delta H(0) \rangle_{p,T}^{eq}}{\langle \Delta H(0) \Delta H(0) \rangle_{p,T}^{eq}}. \quad (C.12)$$

Consideremos ahora que, en vez de perturbar la temperatura del sistema, perturbamos su presión. Es decir, pasamos de la presión $p + \Delta p$ a la presión p , siendo $\Delta p \ll p$. La función respuesta en volumen es:

$$\phi_V(t) = \frac{\langle V(t) \rangle - \langle V \rangle_{p,T}^{eq}}{\langle V(0) \rangle - \langle V \rangle_{p,T}^{eq}}. \quad (C.13)$$

Desarrollando la condición inicial en potencias de Δp y quedándonos con los términos lineales, se obtiene

$$p(x, 0) = p_{p,t}^{eq}(x) - \beta p \Delta V(x) p_{p,t}^{eq}(x) \Delta p, \quad (C.14)$$

siendo $\Delta V(x) = V(x) - \langle V \rangle_{p,T}^{eq}$. Por tanto, el valor medio del volumen en el instante t será

$$\begin{aligned} \langle V(t) \rangle &= \sum_x V(x) p(x, t) = \sum_x \sum_{x'} V(x) p(x, t | x', 0) p(x', 0) \\ &= \langle V \rangle_{p,T}^{eq} - \beta p \langle \Delta V(t) \Delta V(0) \rangle_{p,T}^{eq} \Delta p, \end{aligned} \quad (C.15)$$

donde hemos introducido la función de autocorrelación de volumen

$$\langle \Delta V(t) \Delta V(0) \rangle_{p,T}^{eq} = \sum_x \sum_{x'} x' \Delta V(x) \Delta V(x') p(x, t | x', 0) p_{p,T}^{eq}(x'), \quad (C.16)$$

y hemos tenido en cuenta de nuevo la propiedad (C.8). De esta forma, podemos escribir

$$\phi_V(t) = \frac{\langle V(t) \rangle - \langle V \rangle_{p,T}^{eq}}{\langle V(0) \rangle - \langle V \rangle_{p,T}^{eq}} = \frac{\langle \Delta V(t) \Delta V(0) \rangle_{p,T}^{eq}}{\langle \Delta V(0) \Delta V(0) \rangle_{p,T}^{eq}}. \quad (\text{C.17})$$

Es decir, en un sistema a presión constante la función de autocorrelación de la entalpía se relaciona con la función respuesta lineal en entalpía a una perturbación de temperatura, mientras que la función de autocorrelación de volumen se relaciona con la función respuesta del mismo a una perturbación de la presión.

Apéndice D

Simulación de Monte Carlo

La simulación mediante el método de Monte Carlo de los vidrios y líquidos subenfriados presenta la dificultad intrínseca de que los tiempos de relajación anómalamente grandes de estos sistemas requieren tiempos de ordenador enormes para poder estudiar sus propiedades dinámicas. Además, en la formulación standard del método de Monte Carlo [51], encontramos la dificultad añadida de que la posibilidad de rechazo de movimientos aumenta dramáticamente conforme bajamos las temperaturas, por lo que se vuelve prácticamente imposible que el sistema alcance el equilibrio.

Bortz, Kalos y Lebowitz [52] desarrollaron un algoritmo para soslayar la segunda de las dificultades expuestas. Este algoritmo resulta especialmente interesante para estudiar sistemas a bajas temperaturas, y es el que nosotros utilizaremos en la simulación de los modelos de líquidos subenfriados.

Sea un sistema cuya dinámica viene gobernada por la ecuación maestra

$$\frac{\partial P(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \sum_{\mathbf{x}'} [W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})P(\mathbf{x}', t) - W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')P(\mathbf{x}, t)] , \quad (\text{D.1})$$

donde $P(\mathbf{x}, t)$ es la probabilidad de que el sistema se encuentre en la configuración \mathbf{x} en el instante t , y $W(\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x})$ es la probabilidad de transición del estado \mathbf{x}' al \mathbf{x} . Esta probabilidad de transición puede escogerse de distintas formas aún cuando se exija la condición de balance detallado, pero una elección usual cuando estamos interesados en el estudio de propiedades dinámicas es [61],



$$W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}') = \frac{1}{2\tau_o} \left[1 - \tanh \frac{\Delta E}{2k_B T} \right] = \frac{1}{\tau_o} \frac{1}{1 + e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}}, \quad (\text{D.2})$$

$\Delta E = E(\mathbf{x}') - E(\mathbf{x})$ es la diferencia de energía entre las dos configuraciones, y τ_o es un factor que fija la unidad de tiempo del problema. En la referencia [61] se demuestra que con esta elección de las probabilidades de transición se cumple balance detallado.

Supongamos que el sistema se encuentra en una configuración \mathbf{x} . Para determinar su evolución, evaluamos las probabilidades de transición a todas las configuraciones permitidas según las reglas dinámicas del sistema en cuestión, y definimos

$$\Omega(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{x}'} W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}'), \quad (\text{D.3})$$

donde sumamos para todas las configuraciones \mathbf{x}' a las que se puede ir desde \mathbf{x} .

Tenemos que determinar cuál de las transiciones posibles tendrá lugar. Para ello dividimos el intervalo $(0, 1)$ en tantos segmentos como transiciones posibles haya, haciendo corresponder a cada segmento una longitud $W(\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}')/\Omega(\mathbf{x})$. Generamos un número aleatorio entre 0 y 1, y la transición que tendrá lugar es la que corresponde al intervalo donde se encuentra el número aleatorio generado.

Queda aún por precisar el tiempo que le asignaremos a esta transición. Tal y como indica Binder [61], este tiempo Δt es una variable aleatoria continua, con una distribución de probabilidades de Poisson:

$$P_{\mathbf{x}}(t) = \frac{\tau_o}{\Omega(\mathbf{x})} \exp \left\{ -\frac{\Omega(\mathbf{x})\Delta t}{\tau_o} \right\}, \quad (\text{D.4})$$

cuyo valor medio es $\langle \Delta t \rangle = \tau_o/\Omega(\mathbf{x})$. En consecuencia, para obtener el intervalo Δt que le corresponde a una transición determinada, generamos otro número aleatorio, a , uniformemente distribuido entre 0 y 1, y Δt vendrá dado por:

$$\Delta t = \frac{-\tau_o \ln a}{\Omega(\mathbf{x})}. \quad (\text{D.5})$$

Queremos señalar que algunos autores escogen simplemente

$$\Delta t = \frac{\tau_o}{\Omega(\mathbf{x})}, \quad (\text{D.6})$$

lo que supone sustituir la distribución por su valor medio. Dado que la escala sobre la que varían las propiedades físicas del sistema suele ser bastante mayor que Δt , ambos procedimientos resultan ser equivalentes a efectos prácticos.

Una vez que tenemos Δt , se lo añadimos al tiempo total, cambiamos el estados del sistema del \mathbf{x} al \mathbf{x}' , y reiniciamos el proceso. De esta manera generamos una posible trayectoria del sistema. Normalmente no necesitamos guardar toda la información sobre la configuración del sistema en cada instante, sino sólo aquellas magnitudes que estemos interesados en medir.

Procediendo de manera análoga generamos diversas trayectorias, y promediando sobre ellas obtenemos la evolución temporal de las propiedades medias del sistema. La ventaja de este algoritmo respecto del de Metropolis es que en cada movimiento se cambia la configuración del sistema, no hay posibilidad de rechazo de movimientos, lo que vuelve la simulación más eficiente, especialmente a bajas temperaturas.

Por último, queremos indicar que una medida de tiempo que se suele utilizar en las simulaciones de Monte Carlo en el paso de Monte Carlo (MCS, por 'Monte Carlo step'), definido como el tiempo medio necesario para que cambie por término medio una vez el estado de todas las partículas del sistema. Nosotros, en general, mediremos el tiempo en unidades de τ_o , y cuando lo midamos en unidades de MCS lo indicaremos explícitamente.

Apéndice E

Cálculo de la degeneración del BF

En este Apéndice presentamos una derivación de la expresión (5.4) de la degeneración del fluido reticular con enlaces. Es decir, vamos a calcular $g(N, M, Z, B)$, número de configuraciones de nuestro sistema de M partículas con unos valores dados de los parámetros N , Z y B . Para ello, partimos de un conjunto de M partículas sin huecos ni enlaces entre ellas, e introducimos Z huecos y B enlaces con la condición de que cada dos de ellos deben estar separados al menos por una partícula. Resulta conveniente analizar los seis casos siguientes por separado:

1. Configuraciones que empiezan y terminan por partícula. El número de estas configuraciones viene dado por la permutación de Z huecos, B enlaces y $M - Z - B - 1$ cruces, y es

$$\frac{(M - 1)!}{Z!B!(M - Z - B - 1)!} \quad (\text{E.1})$$

Por ejemplo,

... $x b x x x h b h$...

representa

... $m m b m m m m h m b m h$...

2. Configuraciones que empiezan por hueco y terminan por partícula. Su número viene dado por las permutaciones de $Z - 1$ huecos, B enlaces y $M - 1 - (Z - 1 - B) = M - Z - B$ cruces, es decir

$$\frac{(M - 1)!}{(Z - 1)!B!(M - Z - B)!} \quad (\text{E.2})$$

3. Configuraciones que comienzan por partícula y terminan por hueco. Su número es igual a (E.2).
4. Configuraciones que comienzan por enlace y, en consecuencia, tienen que terminar por partícula. En este caso tenemos Z huecos, $B - 1$ enlaces y $M - 1 - (Z + B - 1) = M - Z - B$ cruces que permutar. El número será

$$\frac{(M - 1)!}{Z!(B - 1)!(M - Z - B)!} \quad (\text{E.3})$$

5. Configuraciones que empiezan por partícula y terminan por enlace. Su número viene dado por la expresión (E.3).

El siguiente paso es introducir en cada una de las configuraciones anteriores $N - (M + Z + B)$ huecos de todas las formas posibles, pero sin crear nuevos contactos partícula-hueco. Esto implica que los nuevos huecos sólo pueden introducirse al lado de alguno de los Z huecos ya presentes, teniendo en cuenta, además, las condiciones periódicas de contorno. Consideremos por separado cada uno de los grupos de configuraciones anteriores

1. Tenemos que distribuir $N - (M + Z + B)$ elementos en Z compartimentos. El número de posibilidades es

$$\frac{(N - M - B - 1)!}{(Z - 1)!(N - M - Z - B)!} \quad (\text{E.4})$$

2. En este caso podemos introducir los huecos a la derecha de la red sin cambiar el valor de Z . Tenemos, pues, que distribuir $N - (M + B + Z)$ huecos en $(Z + 1)$ compartimentos. El número de posibilidades es

$$\frac{(N - M - B)!}{Z!(N - M - Z - B)!} \quad (\text{E.5})$$

3. Aquí sólo tenemos que considerar aquellas configuraciones que comienzan por partícula (para no contar configuraciones dos veces, no podemos introducir huecos a la izquierda de la primera partícula). El número de posibilidades viene dado por (E.4).
4. El número de posibilidades es (E.4).
5. El número de posibilidades es (E.4).

Para obtener $g(N, M, Z, B)$ ya sólo resta multiplicar el número de configuraciones de cada grupo por la forma de introducir los huecos y sumar. De esta manera se obtiene la expresión de la degeneración dada por (5.4).

Bibliografía

- [1] S.A. Brawer, *Relaxation in viscous liquids and glasses* Am. Ceram. Soc. (1985).
- [2] G.H. Fredrickson, Ann. Rev. Chem. Phys. 39, 149 (1988)
- [3] P.K. Gupta, Rev. Sol. St. Sci. 3, 221-257 (1989)
- [4] C.A. Angell y W. Sichina, Ann. N.Y. Acad. Sci. 279, 53 (1976)
- [5] W. Kauzmann, Chem. Rev. 43, 219 (1948)
- [6] C.A. Angell, D.R. MacFarlane y M. Oguni, Ann. N.Y. Acad. Sci. 484, 241 (1986)
- [7] J.H. Gibbs y E.A. DiMarzio, J. Chem.Phys. 28, 373 1958).
- [8] C.A. Angell, *Relaxation in Complex Systems and Glasses*, K.L. Ngai y G.B. Wright eds., pag 13 (1990).
- [9] J.J. Brey y A. Prados, sin publicar.
- [10] G.W. Scherer, *Relaxation in glasses and composites*, Wiley ed., New York (1988).
- [11] D.A. Huse y D.S. Fisher, Phys. Rev. Lett. 67, 2203 (1986)
- [12] W. Kob y R. Schilling, Z. Phys. B 68, 247 (1985)
- [13] J.J. Brey y A. Prados, Phys. Rev. B 43, 8530 (1991)
- [14] S.A. Brawer, J. Chem. Phys. 81, 954 (1984).

- [15] M. Goldstein, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 68
- [16] E.A. DiMarzio y J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 28, 807 (1958)
- [17] G. Adam y J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 43, 139 (1965)
- [18] P.D. Gujrati y M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* 43, 139 (1981)
- [19] F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* 88, 7818 (1988).
- [20] H.P. Wittmann, *J. Chem. Phys.* 95, 8449 (1991).
- [21] U. Mohanty y M.J. Ruiz-Montero, sin publicar.
- [22] M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* 64, 4767 (1976).
- [23] R.J. Araújo, *J. Chem. Phys.* 44, 1299 (1966).
- [24] J.H. Magill, *J. Chem. Phys.* 47, 2802 (1967).
- [25] W.T. Laughlin y D.R. Uhlmann, *J. Phys. Chem.* 76, 2317 (1972).
- [26] C.A. Angell, *J. Phys. Chem. Sol.* 49, 863 (1988).
- [27] C. Alba, L.E. Busse, D.J. List y C.A. Angell, *J. Chem. Phys.* 92, 617 (1990).
- [28] C.A. Angell y D.L. Smith, *J. Phys. Chem.* 86, 3845 (1988).
- [29] G.H. Fredrickson *Ann. N.Y. Acad. of Sci.* 484, 185 (1986).
- [30] J.J. Brey y M.J. Ruiz-Montero, *Phys. Rev. B*, 43 585 (1991).
- [31] F.H. Stillinger y T.A. Weber, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 484, 1 (1986).
- [32] M.H. Cohen y G.S. Grest, *Phys. Rev. B* 20, 1077 (1979).
- [33] M.H. Cohen y G.S. Grest, *Phys. Rev. B* 21, 4113(1981).
- [34] E. Leutheuser, *Phys. Rev. A* 29, 2765 (1984).
- [35] S.P. Das, G.F. Mazenko, S. Ramaswamy y J.J. Toner, *Phys. Rev. Lett.* 54, 118 (1985).

- [36] T.R. Kirkpatrick, Phys. Rev. A 31, 939 (1985).
- [37] J.J. Ullo y S. Yip, Phys. Rev. Lett. 54, 1509 (1985).
- [38] U. Gengtzeliuss, W. Göetze y A. Sjölander, J. Phys. Chem. 17, 5915 (1984).
- [39] E. Siggia, Phys. Rev. A 32, 3135 (1985).
- [40] R. Schmitz, J.W. Dufty y P. De (enviado a publicación).
- [41] J.P. Boon y S. Yip *Molecular Hydrodynamics*, MacGraw Hill, Nueva York (1980).
- [42] J.P. Hansen y I.R. MacDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, Nueva York (1976).
- [43] T.A. Weber y F.H. Stillinger, Phys. Rev. B 36, 7043 (1987).
- [44] T.A. Weber, G.H. Fredrickson y F.H. Stillinger, Phys. Rev. B, 34, 641 (1986).
- [45] G.H. Fredrickson y H.C. Andersen, Phys. Rev. Lett. 53, 1244 (1984).
- [46] G.H. Fredrickson y H.C. Andersen, J. Chem. Phys. 83, 5822 (1985).
- [47] G.H. Fredrickson y S.A. Brawer, J. Chem. Phys., 84, 3351 (1986).
- [48] R.J. Glauber, J. Math. Phys. 4, 294 (1963).
- [49] G.H. Fredrickson, Tesis Doctoral, Stanford University (1984).
- [50] J.J. Brey, J. Dufty y M.J. Ruiz-Montero (sin publicar).
- [51] N.C. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth y E. Teller, J. Chem. Phys. 21, 1087 (1953).
- [52] A.B. Bortz, M.H. Kalos y J.L. Lebowitz, J. Comput. Phys. 17, 10 (1975).
- [53] J.J. Brey y A. Prados (sin publicar).

- [54] R. Dickman, Phys. Rev. A 34, 4246 (1986); Phys. Lett. A 122, 463 (1987).
- [55] S. Butler y P. Harowell, J. Chem. Phys. 95, 4454 (1991).
- [56] S. Butler y P. Harowell, J. Chem. Phys. 95, 4466 (1991).
- [57] Bell, J. Math. Phys. 10, 1753 (1968).
- [58] Singh y Kovac, J. Chem. Phys. 89, 1083 (1988).
- [59] J.J. Brey y M.J. Ruiz-Montero (sin publicar).
- [60] J.J. Brey y M.J. Ruiz-Montero (sin publicar).
- [61] K. Binder y D.W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer Verlag (1988).
- [62] J.J. Brey y A. Prados (sin publicar).
- [63] N.G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North Holland.
- [64] J.J. Brey y M.J. Ruiz-Montero, Phys. Rev. B, 44, 9259 (1991).

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Donde se declara que los datos de esta librería son:

M^c José Ruiz Montero
 Modelos sencillos de relajación estructural
 en vidrios

APTO CUM LAUDE

16 de diciembre de 1992

J. Muñoz

[Signature]

[Signature]

[Signature]

200
[Signature]

N^o 1 José Ruiz